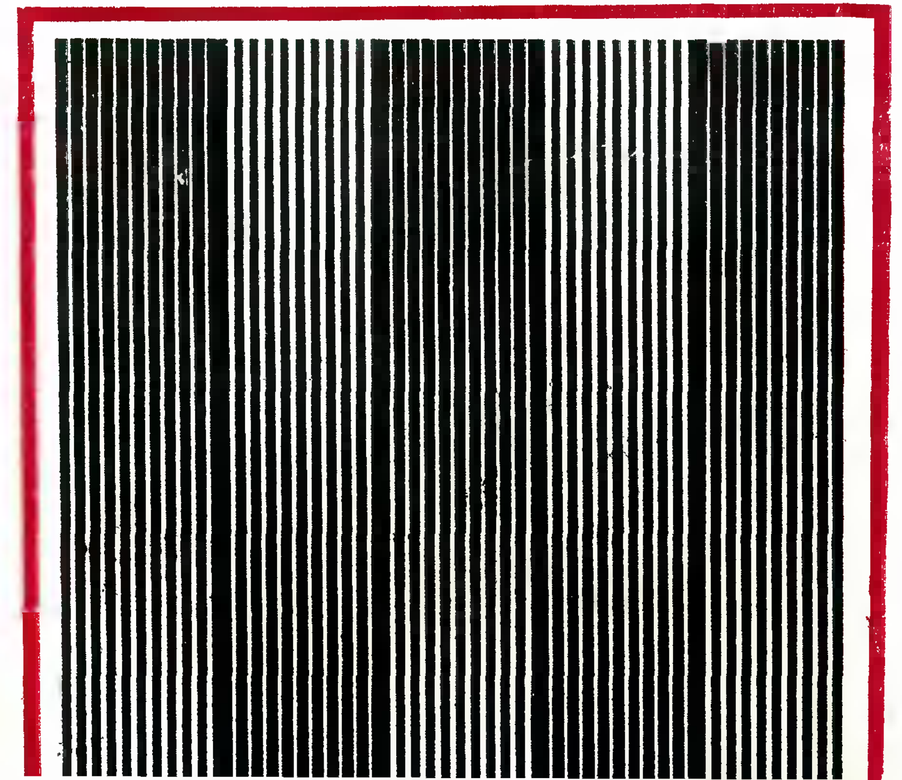
Л.Н.Сидоров, М.В.Коробов, Л.В.Журавлева

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ТЕРМО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



Л. Н. Сидоров,
М. В. Коробов,
Л. В. Журавлева

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Издательство
Московского университета
1985

УДК 541.51

Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.— 208 с.

Первое в отечественной и зарубежной литературе пособие, в котором изложены основы высокотемпературной масс-спектрометрии — одного из наиболее эффективных современных методов экспериментальной термодинамики. Помимо методических вопросов в книге приведена сводка экспериментальных результатов по исследованию газовой фазы над неорганическими соединениями.

Для студентов, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области высокотемпературной масс-спектрометрии.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:
докт. хим. наук проф. Г. Ф. Воронин,
докт. хим. наук Л. Н. Горохов

С $\frac{1805000000-087}{077(02)-85}$ 122—85

Предисловие

Последние три десятилетия отмечены интенсивным развитием и становлением нового направления, получившего название «химия высоких температур». Несмотря на условность самого понятия «высокие» температуры и нестрогость отнесения того или иного процесса к высокотемпературным, проблематика данного направления и его связь с технологическими задачами достаточно очевидны. Например, будущие успехи новых развивающихся методов получения энергии, основанных на применении магнитно-гидродинамических генераторов, газификации угля и делении ядер, в решающей степени зависят от материалов, способных работать при высоких температурах в химически активных средах. Изучение таких сред и их взаимодействия с работающими материалами — проблема первостепенной важности, которая требует для своего решения создания новых экспериментальных и теоретических методов.

В книге излагаются основы одного из экспериментальных методов высокотемпературной химии, который существенным образом изменил наши представления о насыщенном паре труднолетучих соединений и привел к открытию многих сотен новых молекул, радикалов и ионов, существование которых в газовой фазе ранее не предполагалось. В литературе данный метод известен под названием «высокотемпературная масс-спектрометрия». В последнее время чаще стали употреблять более точное название, а именно: «эффузионный метод с масс-спектральным анализом продуктов испарения».

Данная книга рассчитана на студентов-дипломников, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области термодинамики и высокотемпературной химии. В книге затрагиваются как учебно-методические, так и чисто научные вопросы.

Основному содержанию книги предшествуют первые две вводные главы, которые знакомят читателей с основами эффузионного метода Кнудсена и дают общее представление о современной масс-спектрометрии. Третья глава посвящена целиком высокотемпературной масс-спектрометрии в ее традиционном оформлении и описанию тех задач, которые решались в первое десятилетие становления и развития данного метода. Последующие три главы освещают вопросы, связанные с современным развитием масс-спект-

ральных термодинамических исследований; здесь затрагивается ряд более узких вопросов, связанных со спецификой исследуемых систем и особенностями методического подхода. В главе IV рассматриваются работы, где изучаются продукты взаимодействия напускаемого газа с веществом, находящимся в эффузионной камере. Глава V целиком посвящена исследованию бинарных систем. Особое внимание уделено системам со сложным молекулярным составом пара. В эту главу включены и некоторые вопросы термодинамики, имеющие прямое отношение к системам, в которых ярко выражена ассоциация между компонентами.

В главе VI излагается относительно новое направление исследований, которое кратко можно назвать исследованием ион-молекулярных равновесий. Так же как и в традиционных исследованиях, для измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций применяется эффузионный метод Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения. Различие сводится к тому, что анализируются не только нейтральные, но и заряженные частицы, присутствующие в равновесной газовой фазе. Глава содержит описание возможностей эффузионного метода применительно к задачам определения теплот образования отрицательных газофазовых ионов и сродства к электрону неорганических молекул и радикалов.

Глава VII дает сведения о литературе по масс-спектрометрии и высокотемпературной химии, а также сводку экспериментальных данных по основным классам неорганических соединений за 1976—1982 гг. и обзорные работы, в которых содержатся сведения за более ранний период.

Главы I и VI написаны Л. Н. Сидоровым, главы II и IV — М. В. Коробовым, главы III и V — Л. Н. Сидоровым и Л. В. Журавлевой. В составлении VII главы принимали участие все авторы.

Мы посвящаем эту книгу светлой памяти Валерии Борисовны Шольц. Будь Валерия Борисовна жива, она, несомненно, была бы одним из авторов. Со дня ее смерти прошло больше десяти лет — срок вполне достаточный для того, чтобы понять, какое значение она имела для всех нас и как человек, и как специалист.

Надеемся, что книга хоть в малой степени достойна ее имени.

Авторы искренне признательны рецензентам Л. Н. Горохову и Г. Ф. Воронину за то, что они внимательно ознакомились с рукописью и сделали ряд полезных замечаний, которые помогли нам улучшить текст рукописи. Мы благодарны научному сотруднику нашей лаборатории О. В. Болталиной за помощь при подготовке рукописи к печати и те ценные советы, замечания и редакционные исправления, которые она внесла. Мы также благодарим сотрудников нашей лаборатории Л. М. Школьникову, В. А. Семилетову, И. Е. Рычкову, А. Н. Рыкова, Т. А. Носову, М. И. Никитина, Е. В. Скокана, Е. Б. Рудного и Н. А. Иголкину за участие в обсуждении и оформлении рукописи.

Введение

Термин «высокотемпературная масс-спектрометрия» появился в литературе в серии публикаций 1953—1955 гг. В. Чапки, М. Инграма и Р. Хонига, где были описаны аппаратура и методика исследования насыщенного пара труднолетучих неорганических соединений с помощью масс-спектрометра. Этот термин стал общепринятым. Под ним понимают сочетание классического эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения. В пятидесятые годы данное направление интенсивно развивалось, и высокотемпературная масс-спектрометрия превратилась в общепризнанный метод, который занял одно из ведущих мест в химии высоких температур.

Уже в 1959 г. вышла работа М. Инграма и Ж. Дроварта, в которой были изложены основы данного метода исследования, оценены перспективы развития и дана исчерпывающая сводка экспериментальных данных по молекулярному составу пара труднолетучих неорганических соединений. К этому моменту уже были получены данные примерно для 120 соединений и в мире образовалось около десяти научно-исследовательских групп, развивающих данное направление.

До 1959 г. подавляющее большинство количественных равновесных данных было получено на установке, созданной под руководством Инграма и Чапки. Аппаратура включала эффузионную камеру как источник молекулярного пучка и обычный магнитный масс-спектрометр типа Демпстера. Система перекрывания молекулярного пучка отделяла полезный сигнал от фона. Конструкция прибора позволяла работать вплоть до температур 2000—2500 К и была уникальной для того времени.

Созданию этой установки предшествовала серия работ, выполненных в течение 1950—1954 гг., в которых источником молекулярного пучка служила открытая поверхность. Отметим работу Р. Хонига, где наиболее полно изложена методика измерения и расчетов при масс-спектральном анализе продуктов испарения с открытой поверхности. В этой работе одновременно анализировались как нейтральные, так и заряженные частицы, испаряющиеся с поверхности. При этом для ионизации нейтральных продуктов испарения был применен метод электронного удара. По-видимому, это была первая работа, где сродство к электрону было опреде-

лено путем измерения теплот сублимации (точнее, энергии активации) сложных ассоциатов, а именно: ионов C_2^-, C_3^- и молекул C_2, C_3. Комбинируя эти величины с работой выхода электрона с поверхности графита, авторы рассчитали сродство к электрону димера и тримера углерода.

Исторически первой работой, в которой проводился масс-спектральный анализ продуктов испарения из замкнутого объема с небольшим отверстием, была работа Н. И. Ионова, опубликованная в 1948 г. К сожалению, автор не довел работу до получения термохимических величин и им не были сформулированы задачи дальнейшего развития данной методики как в техническом, так и исследовательском плане.

Эффузионный и масс-спектрометрический методы имеют более чем полувековую историю развития, и каждому из них присущи свои проблемы и свой круг решаемых задач. Научно-исследовательская работа в области высокотемпературной масс-спектрометрии требует достаточно широких знаний обоих направлений и, кроме того, целого ряда специальных вопросов, связанных с развитием по существу нового метода, возникшего на базе двух хорошо известных. Поэтому изложение удобно начать с краткого описания эффузионного и масс-спектрометрического методов.

Глава I

ЭФФУЗИОННЫЙ МЕТОД КНУДСЕНА

Основное уравнение

В настоящее время разработано довольно много экспериментальных методов определения давления насыщенного пара. Принятая классификация подразделяет их на статические и динамические [1, 2]. В первом случае система находится в замкнутом объеме и измеряется то давление, которое она оказывает на стенку сосуда. Измерения проводятся с помощью различного типа манометров, простейшими из которых являются ртутный и мембранный. Статические методы достаточно просты и надежны, однако интервал измеряемых давлений, как правило, ограничен снизу величиной 10^2 Па (10^{-3} атм) (см., например, [2]).

Динамические методы отличаются тем, что для измерения давления насыщенного пара в системе необходимо проводить отбор пара, что неизбежно приводит к отклонению от состояния равновесия. Вследствие этого возникает методический вопрос, присущий всей классической термодинамике: какова должна быть скорость процесса, чтобы его можно было рассматривать как последовательность равновесных состояний? Поэтому любой динамический метод предусматривает проверку термодинамического равновесия и выбор условий, при которых можно пренебречь возмущениями, вносимыми в систему при отборе пара.

Эффузионный метод относится к динамическим. Почти все трудности и недостатки метода связаны с наличием эффузионного отверстия и отбором пара. В то же время метод оказался наиболее эффективным и надежным при измерении давлений ниже 10^1 Па (10^{-4} атм). Нижняя граница зависит от способа регистрации потока из эффузионной камеры и в некоторых случаях лежит в интервале 10^{-11}—10^{-13} Па. Метод заключается в следующем. В камеру Кнудсена загружается исследуемое вещество, камера нагревается до температуры T, и регистрируется поток вещества, истекающий из эффузионного отверстия, или уменьшение веса камеры с веществом. Такие измерения позволяют рассчитывать давление пара внутри камеры.

Камера Кнудсена (эффузионная камера) представляет собой замкнутую полость с отверстием, площадь которого намного меньше внутренней поверхности камеры. Здесь напрашивается аналогия с моделью абсолютно черного тела. В обоих случаях, как для светового луча, попавшего в камеру, так и для испаряющихся мо-

лекул, вероятность покинуть камеру много меньше вероятности соударения со стенками. Поэтому для светового луча отверстие в камере является абсолютно черным, т. е. практически полностью поглощает свет. Для процесса испарения камера является закрытой, т. е. покидающий ее поток пренебрежимо мал.

При условии, что свойства газа в реальной эффузионной камере такие же, как в замкнутой изотермической оболочке, может быть получено уравнение Герца — Кнудсена, которое отражает зависимость между давлением внутри эффузионной камеры и количеством испарившегося вещества, т. е. той характеристикой, которая определяется в эффузионных экспериментах.

Коль скоро мы пренебрегли эффузионным потоком, то при постоянной температуре T через некоторый промежуток времени в системе установится термодинамическое равновесие между конденсированной фазой и паром. Равновесный пар (газ) при температуре T и давлении p описывается максвелловским распределением, которое имеет вид

$$\frac{dn_{v,\theta,\varphi}}{n} = \frac{dN_{v,\theta,\varphi}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta dv d\varphi d\theta, \qquad \text{(I—1)}$$

где n — число молекул в 1 см³, $dN_{v,\theta,\varphi}$ — доля молекул, имеющих данную величину и направление скорости; $m(M)$ — масса (молекулярный вес); $k(R)$ — константа Больцмана (газовая постоянная); T — температура в градусах Кельвина.

Рис. I—1. К выводу уравнения Герца—Кнудсена

Данная функция распределения позволяет определить число соударений молекул с единицей поверхности в единицу времени. Для этого поступают следующим образом. Выделяют цилиндр объемом $sv \cos\theta$ с площадью основания $s=1$ см², как показано на рис. I—1. Все молекулы, находящиеся в объеме и имеющие заданный вектор скорости $\vec{v}$, пройдут через площадку s. Число таких молекул задается максвелловским распределением, откуда получаем

$$d\rho\left[\frac{\text{молек}}{\text{с}}\right] = sv\cos\theta \times$$

$$\times\, n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta dv d\varphi d\theta. \qquad \text{(I—2)}$$

Полный поток молекул через единицу площади получим, интегрируя (I—2) по полусфере и по всем значениям скорости 0 до ∞:

$$\rho\left[\frac{\text{молек}}{\text{см}^2\text{с}}\right] = n\left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi =$$

$$= \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n\bar{v}, \qquad \text{(I—3)}$$

где $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ — средняя арифметическая скорость молекул.

Уравнение (I—3) связывает число соударений со стенками с концентрацией и скоростью молекул внутри объема. Чтобы поставить знак равенства между числом соударений и потоком, покидающим эффузионную камеру, нужно обеспечить такие условия, при которых обратного потока нет, т. е. вероятность возвращения молекулы из канала в эффузионную камеру мала. Есть две причины возвращения молекул: столкновения между собой и со стенками эффузионного канала.

Возврат молекул за счет межмолекулярных соударений пренебрежимо мал, если соблюдаются условия молекулярного истечения, т. е. длина свободного пробега λ должна быть существенно больше диаметра эффузионного отверстия «$2r$». Чтобы избежать отражения от стенок канала, нужно работать с идеальным отверстием, у которого бесконечно тонкие стенки. На практике приходится вносить поправки на конечную длину эффузионного канала и поэтому в дальнейшем будет употребляться обозначение $s_{эф}$ — эффективная площадь эффузионного отверстия.

При соблюдении этих условий выражение (I—3) определяет поток молекул (молей), покидающий эффузионную камеру в единицу времени. Измеряя величину этого потока, можно найти концентрацию молекул в эффузионной камере. Остается перейти от концентрации к давлению. Если насыщенный пар подчиняется законам идеальных газов, т. е. уравнению

$$p = \frac{N}{V} RT = nRT, \qquad \text{(I—4)}$$

то, заменяя n на p, получаем

$$\rho\left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^2\text{с}}\right] = p\,(2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}}. \qquad \text{(I—5)}$$

В дальнейшем уравнение (I—5) будет применено для описания различных процессов, в частности для тех, в которых происходит изменение давления внутри эффузионной камеры во времени. Поэтому удобно использовать дифференциальную форму, которая дает количество вещества dq, эффундирующее за время dt. Умножая левую и правую часть уравнения (I—5) на $s_{эф}$, получаем

$$\frac{dq}{dt} = \rho s_{эф} = s_{эф} p\,(2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}}$$

или

$$q\,[\text{моль}] = s_{эф}\,(2\pi MR)^{-\frac{1}{2}} \int_0^t PT^{-\frac{1}{2}}\,dt. \qquad (I\text{—}6)$$

Давление и температура могут меняться в течение опыта, и для интегрирования необходимо экспериментально определять вид функции $pT^{-1/2}(t)$. Для изотермического случая уравнение (I—6) преобразуется к виду

$$q = s_{эф}\,(2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}}\,tp. \qquad (I\text{—}7)$$

Если постоянно и давление, то получается уравнение Герца — Кнудсена, которое используется при расчетах давления насыщенного пара индивидуальных соединений:

$$p = q s_{эф}^{-1}\,t^{-1}\,(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}. \qquad (I\text{—}8)$$

После подстановки численных значений и учета размерностей уравнение (I—8) может быть записано в виде, удобном для практических расчетов:

$$p\,[\text{атм}] = 3{,}76\cdot 10^{-4}\left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} g\,[\text{грамм}]\,s^{-1}\,[\text{см}^2]\,t^{-1}\,[\text{мин}].$$

В международной системе единиц, т. е. при измерении давления в паскалях и времени в секундах, уравнение приобретает вид

$$p\,[\text{Па}] = 2{,}22\cdot 10^{3}\left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} g\,[\text{грамм}]\,s^{-1}\,[\text{см}^2]\,t^{-1}\,[\text{с}].$$

УЧЕТ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ПАРА

При выводе уравнения (I—5) принималось, что газ подчиняется уравнению состояния идеального газа (I—4). Отклонение от идеальности связывают с наличием у молекул собственного объема и с межмолекулярным взаимодействием. Рабочий интервал давлений эффузионного метода лежит ниже, чем 10^2 Па, и в этих условиях собственный объем молекулы пренебрежимо мал по сравнению с величиной, характеризующей средний объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе. Поэтому объемная поправка может не учитываться. Иначе обстоит дело с межмолекулярным взаимодействием, в результате которого в парах как органических, так и неорганических соединений существуют различные ассоциаты и насыщенный пар исследуемого соединения может содержать целый набор молекул.

Рассмотрим наиболее простой и часто встречающийся случай, когда пар состоит из молекул мономера (А) и димера (A_2). Такой пар не подчиняется уравнению состояния идеального газа и, если провести его изотермическое расширение от объема V_1 до объема V_2, то изменение давления будет отлично от величины $\frac{V_1}{V_2}\left(\frac{V_1}{V_2} \neq \frac{p_2}{p_1}\right)$. Это связано с тем, что величина N (число молекул) не сохраняется постоянной при изотермическом расширении. В рассматриваемом случае «мономер — димер» эта величина изменяется вдвое при переходе от полностью димеризованного газа A_2 к мономерному газу А. Чтобы избежать ошибок, связанных с применением законов идеального газа к реальному газу, состоящему из различных ассоциатов, необходимо экспериментально определить величины парциальных давлений каждого типа ассоциатов.

В рассматриваемом случае нужно найти величины p_A и p_{A_2}. Знание этих величин позволяет независимо рассматривать два идеальных газа: один, состоящий из молекул А, и другой — из молекул A_2. Последующие расчеты с использованием уравнения состояния идеального газа выполняются на 1 моль соединения А или соединения A_2. Учет ассоциации и введение парциальных давлений требуют и соответствующих дополнений в уравнении Герца — Кнудсена. В нем должно быть учтено, что вещество испаряется в различных молекулярных формах. Для случая «мономер — димер» и $p = \text{const}$ уравнение (I—7) преобразуется к виду

$$q = (B_A p_A + B_{A_2} p_{A_2})\cdot s_{эф} t, \qquad (I\text{—}9)$$

где $B = (2\pi MRT)^{-1/2}$.

В общем случае должно быть выполнено суммирование по всем молекулярным формам:

$$q = \left(\sum_j B_j p_j\right)\cdot s_{эф} t. \qquad (I\text{—}10)$$

ИНТЕРВАЛ ИЗМЕРЯЕМЫХ ДАВЛЕНИЙ И СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭФФУЗИОННОГО КАНАЛА

При выводе уравнения Герца — Кнудсена (I—5) было принято, что поток эффузии, покидающий камеру Кнудсена, равен потоку, падающему на поверхность стенки камеры, равную площади эффузионного отверстия. Это условие справедливо, если исключена возможность частичного возвращения молекул в эффузионную камеру. Последнее возможно за счет соударения молекул между собой и со стенками эффузионного канала. Напомним, что любое эффузионное отверстие представляет собой канал, длина которого равна толщине материала, в котором находится отверстие (рис. I—2).

Из кинетической теории газов следует, что если длина свободного пробега молекул λ в полости эффузионной камеры существенно превышает диаметр эффузионного отверстия ($2r$), то величина обратного потока, возникающего за счет межмолекулярных столкновений, пренебрежимо мала относительно прямого потока. Так, например, при значениях $2r/\lambda = 0{,}1$ обратный поток составляет одну сотую от прямого. Авторы работы [3] приняли данное условие (поправка менее одной сотой) для оценки верхней границы применимости эффузионного метода. В этом случае при диаметре эффузионного отверстия, равном одной сотой миллиметра, эффузионный метод пригоден для измерения давлений вплоть до 10 Па, так как при этих давлениях длина свободного пробега составляет около одной десятой миллиметра ($2r/l \simeq \simeq 0{,}1$). Естественно, что для разных веществ при одном и том же давлении различны сечения столкновения и длины свободного пробега. Поэтому граница применимости эффузионного метода может смещаться в сторону как более высоких, так и более низких давлений.

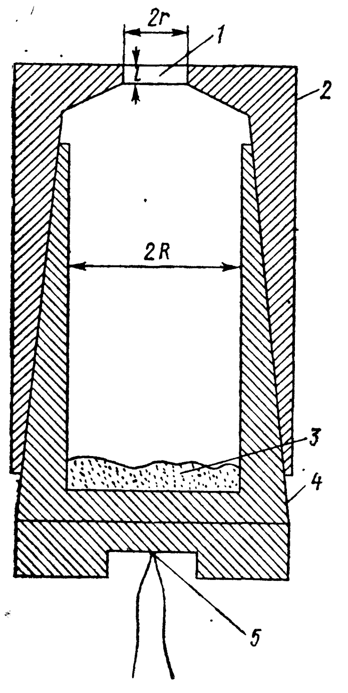


Рис. I—2. Эффузионная камера с конусным уплотнением: *1* — эффузионное отверстие ($2r$ — диаметр отверстия; l — длина канала); *2* — крышка; *3* — образец; *4* — корпус камеры ($2R$ — внутренний диаметр); *5* — термопара

Вторая причина возникновения обратного потока связана с соударениями и обратным отражением молекул от стенок канала. Поэтому в уравнении Герца — Кнудсена (I—8) обычно фигурирует эффективная площадь эффузионного отверстия, равная произведению коэффициента Клаузинга (L) на площадь эффузии ($s = \pi r^2$) $s_{эф} = Ls$. Значения коэффициентов Клаузинга для цилиндрических каналов могут быть рассчитаны по формулам

$$L = \frac{1}{\left(1 + 0{,}5\,\frac{l}{r}\right)} \qquad \text{при } 0 \leqslant \frac{l}{r} < 1{,}5,$$

$$L = \frac{1 + 0{,}4\,\frac{l}{r}}{1 + 0{,}95\,\frac{l}{r} + 0{,}15\left(\frac{l}{r}\right)^2} \qquad \text{при } \frac{l}{r} \geqslant 1{,}5.$$

В литературе имеются примеры, когда эффузионный метод применялся для измерения давлений, существенно превышающих

~13 Па. Так, например, в работе [4] было измерено давление насыщенного пара пяти галогенидов щелочных металлов в интервале давлений от 0,1 до 840 Па. Как и в обычных эффузионных экспериментах, проводилось измерение потока массы вещества по потере веса камеры Кнудсена. При расчете давления в уравнение Герца — Кнудсена (I—8) вводилась поправка, учитывающая, что работа велась в режиме, переходном от молекулярного к газодинамическому.

В работе [4] приведен график, где поправка выражена в виде отношения экспериментально измеренного потока эффузии (ρ) к кнудсеновскому (ρ_k) в зависимости от длины свободного пробега (λ). Было показано, что при диаметрах эффузионного отверстия 1,6 и 0,79 мм начиная с $\lambda = 7$ мм измеряемая скорость эффузии заметно отличается от величины, рассчитанной по формуле Герца — Кнудсена, а при $\lambda = 0{,}1$ мм отношение ρ к ρ_k достигает величины 1,5 и остается постоянным при дальнейшем повышении давления. Поэтому если измерения проводятся при давлениях выше 10 Па, то следует ожидать, что величина давления насыщенного пара, рассчитанная по уравнению Герца — Кнудсена, несколько выше истинного. Это различие для галогенидов щелочных металлов не превышает коэффициента 1,5. По-видимому, близкие значения должны быть и для других соединений. Для более точных расчетов нужно вводить поправку, величина которой зависит от длины свободного пробега, а следовательно, и от величины измеренного давления.

РАВНОВЕСИЕ В ЭФФУЗИОННОЙ КАМЕРЕ

Поскольку в ходе опыта проводится отбор вещества из паровой фазы, для поддержания состояния, близкого к равновесному, необходимо, чтобы скорость эффузии была пренебрежимо мала по сравнению со скоростью насыщения объема паром.

Запишем уравнение для стационарного состояния в эффузионной ячейке. В этом состоянии количество вещества, покидающего паровую фазу, и количество вещества, приходящего в нее, должны быть равны. Вещество поступает в паровую фазу за счет испарения, удаляется — за счет эффузии и конденсации на внутренней поверхности ячейки (s_A — поверхность испарения вещества А).

$$s_{эф}\rho_{эф} + s_A(\rho_{конд} - \rho_{исп}) = 0, \qquad \text{(I—11)}$$

где $\rho_{конд}$ и $\rho_{исп}$ — абсолютные потоки, соответственно падающие и уходящие с единицы внутренней поверхности ячейки. Термин «абсолютные» означает, что в величины $\rho_{конд}$ и $\rho_{исп}$ входит поток, упруго отразившийся от поверхности. При вычитании $\rho_{исп}$ из $\rho_{конд}$ отраженный поток естественно сокращается. Потоки, падающие на единицу внутренней поверхности ячейки и на единицу площади эффузионного отверстия, одинаковы, поэтому $\rho_{эф} = \rho_{конд}$. Разделим и умножим второй член уравнения на величину $\rho_{конд} - \rho^0_{конд}$, где $\rho^0_{конд}$ — абсолютный поток, попадающий на

поверхность из насыщенного пара, т. е. $\rho^0_{\text{конд}} = \frac{p^0}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$. Тогда

$$s_{\text{эф}}\rho_{\text{эф}} + s_{\text{A}}\left(\frac{\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{исп}}}{\rho_{\text{конд}} - \rho^0_{\text{конд}}}\right)\rho_{\text{конд}} = s_{\text{A}}\rho^0_{\text{конд}}\left(\frac{\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{исп}}}{\rho_{\text{конд}} - \rho^0_{\text{конд}}}\right),$$

$$s_{\text{эф}}\rho_{\text{эф}} + s_{\text{A}}\alpha\rho_{\text{конд}} = s_{\text{A}}\alpha\rho^0_{\text{конд}}$$

или

$$pLs_{\text{эф}} + ps_{\text{A}}\alpha = p^0 s_{\text{A}}\alpha,$$

$$p^0 = p + p\frac{Ls_{\text{эф}}}{s_{\text{A}}\alpha}, \qquad \text{(I—12)}$$

$$p = p^0 \text{ при } \frac{Ls_{\text{эф}}}{s_{\text{A}}\alpha} \ll 1,$$

где p^0 — давление насыщенного пара, p — давление, устанавливающееся в эффузионной камере. Величина α называется коэффициентом испарения, или конденсации:

$$\alpha = \frac{\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{исп}}}{\rho_{\text{конд}} - \rho^0_{\text{конд}}}. \qquad \text{(I—13)}$$

В литературе можно встретить и другое определение понятий «коэффициент конденсации» и «коэффициент испарения». Коэффициентом испарения называют отношение двух потоков, один из которых покидает открытую поверхность вещества, а второй — насыщенный пар этого вещества, т. е. в первом случае идет испарение с открытой поверхности, а во втором — из ячейки Кнудсена. В наших обозначениях

$$\alpha_{\text{исп}} = \frac{\rho_{\text{исп}}}{\rho^0_{\text{конд}}} \text{ при } \rho_{\text{конд}} = 0. \qquad \text{(I—14)}$$

Под коэффициентом конденсации понимают отношение сконденсированного потока к абсолютному потоку на единицу поверхности, когда собственно испарения вещества не происходит:

$$\alpha_{\text{конд}} = \frac{\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{исп}}}{\rho_{\text{конд}}},\ \rho^0_{\text{конд}} = 0 \qquad \text{(I—15)}$$

($\rho_{\text{исп}}$ равно отраженному от поверхности потоку). Определения (I—14) удобны тем, что описывают экспериментально измеряемые величины. Возникает вопрос о связи между величинами $\alpha_{\text{конд}}$, $\alpha_{\text{исп}}$ и α. Правомерно ли подставлять величины $\alpha_{\text{конд}}$ и $\alpha_{\text{исп}}$ в уравнение (I—12)?

Прежде всего заметим, что величина α (уравнение I—13) определена для любого давления пара над поверхностью вещества (любого $\rho_{\text{конд}}$), в то время как $\alpha_{\text{исп}}$ и $\alpha_{\text{конд}}$, согласно уравнениям (I—14) и (I—15), вводятся только для определенных неравновесных состояний. Пусть $\rho'_{\text{исп}}$ — поток, покидающий единицу поверхности и не связанный с отражением, т. е. «истинный» поток испарения. Введем аналогии $\alpha_{\text{исп}}$ и $\alpha_{\text{конд}}$, соответственно величины

$$\alpha'_{\text{исп}} = \frac{\rho'_{\text{исп}}}{\rho^0_{\text{конд}}} \text{ и } \alpha'_{\text{конд}} = \frac{\rho_{\text{конд}} - (\rho_{\text{исп}} - \rho'_{\text{исп}})}{\rho_{\text{конд}}},$$

которые можно записать для любых $\rho_{\text{конд}}$. Покажем, что если $\alpha'_{\text{исп}} = \alpha'_{\text{конд}}$, то выполняется условие $\alpha'_{\text{исп}} = \alpha'_{\text{конд}} = \alpha$, где α — коэффициент, определенный соотношением (I—13):

$$\frac{\rho'_{\text{исп}}}{\rho^0_{\text{конд}}} = \frac{\rho_{\text{конд}} - (\rho_{\text{исп}} - \rho'_{\text{исп}})}{\rho_{\text{конд}}};\ \rho'_{\text{исп}}(\rho_{\text{конд}} - \rho^0_{\text{конд}}) =$$

$$= \rho^0_{\text{конд}}(\rho_{\text{конд}} - \rho_{\text{исп}});\ \alpha'_{\text{исп}} = \alpha'_{\text{конд}} = \alpha. \qquad \text{(I—16)}$$

Соотношение (I—16) выполняется, например, для насыщенного пара, где $\rho_{\text{исп}} = \rho^0_{\text{конд}} = \rho_{\text{конд}}$. Если теперь предположить, что $\alpha_{\text{исп}} = \alpha'_{\text{исп}}$ и $\alpha'_{\text{конд}} = \alpha_{\text{конд}}$ при любых значениях $\rho_{\text{конд}}$, то приходим к равенству

$$\alpha_{\text{конд}} = \alpha_{\text{исп}} = \alpha. \qquad \text{(I—17)}$$

Подводя итог нашему анализу, можно сказать, что определение коэффициента испарения и конденсации α (см. уравнение I—13) справедливо без каких-либо дополнительных допущений.

Экспериментально определяемые величины $\alpha_{\text{исп}}$ и $\alpha_{\text{конд}}$ (I—14) и (I—15) могут быть использованы для описания стационарного состояния в эффузионной ячейке только при выполнении условий (I—16) и (I—17). В этом случае можно записать, например,

$$s_{\text{эф}}\rho_{\text{эф}} + s_{\text{A}}\alpha_{\text{исп}}\rho_{\text{конд}} = s_{\text{A}}\alpha_{\text{исп}}\rho^0_{\text{конд}}.$$

В дальнейшем, когда это необходимо, мы будем подразумевать, что условия (I—16) и (I—17) выполняются.

Вернемся теперь к уравнению (I—12). При соблюдении условия (I—12) давления p и p^0 можно считать равными. Намного сложнее провести оценку произведения $s_{\text{A}}\alpha$. Однозначно ответить на вопрос, чему равна поверхность испарения вещества, находящегося внутри эффузионной камеры, затруднительно. По-видимому, при испарении труднолетучих веществ следует говорить о внутренней поверхности эффузионной камеры. Неравенство падающего и отраженного потоков на единицу поверхности должно приводить к адсорбции (десорбции) вещества и выравниванию поверхностной концентрации по всей камере. В конечном счете термодинамическая активность исследуемого вещества будет равна единице на любом участке поверхности, или, что то же, поверхность камеры будет полностью закрыта слоем сконденсировавшегося вещества.

Однако на практике используется простейшая характеристика — площадь поперечного сечения эффузионной камеры. Действительно, если камера расположена вертикально и ее дно полностью закрыто исследуемым веществом, то минимальная поверхность испарения равна πR^2, где R — внутренний радиус ка-

меры. Помимо поверхности испарения в неравенство (I—12) входит коэффициент испарения (конденсации) α.

Представляют интерес сведения о величине коэффициентов испарения для различных классов соединений. Классическим примером соединения с низким коэффициентом испарения является мышьяк. При 550 К коэффициент испарения составляет $4{,}6\cdot10^{-5}$ [5]. Столь низкое значение связывают с перестройкой структуры. Пар мышьяка состоит из молекул As_4, в то время как кристаллическая решетка состоит из атомов As. Поэтому образование молекул As_4 требует существенных изменений в геометрии молекул. При этом возникает заметный активационный барьер. Так, при $T=550$ К $\Delta H_{субл}=33{,}1$ ккал/моль, а энтальпия активации при испарении с открытой поверхности $\Delta H^*=43{,}8$ ккал/моль. В то же время коэффициенты испарения для ионных солей близки к единице, что можно проиллюстрировать таблицей из работы [6].

Произведение площади поверхности испарения на величину коэффициента испарения характеризует эффективную скорость подачи пара в объем камеры, и эта скорость должна хотя бы на два порядка превышать скорость отбора проб. Поэтому при $\alpha=1$ условие (I—12) выполняется уже при отношении площадей испарения и эффузии $\geqslant 100$. Однако при низких значениях коэффициента испарения предъявляются более жесткие требования. В этом случае используются эффузионные камеры с отношением площадей испарения и эффузии от 10^3 до 10^5. В заключение данного раздела приведем основные требования, которые должны выполняться при постановке эффузионного опыта [3].

1. Средняя длина свободного пробега молекул в камере должна по крайней мере на порядок превосходить диаметр эффузионного отверстия. Это условие гарантирует справедливость уравнения Герца — Кнудсена.

2. Канал эффузионного отверстия должен быть минимальной длины. Это условие позволяет избежать существенных ошибок при расчете коэффициента Клаузинга.

3. Эффективная площадь испарения вещества должна превосходить площадь эффузионного отверстия не менее чем на два порядка. При этом условии давление в камере близко к равновесному.

4. Эффузионная камера должна иметь такие геометрические размеры и форму, чтобы не оказывать большого сопротивления потоку пара от поверхности вещества к эффузионному отверстию. При несоблюдении этого условия возникает задача расчета коэффициента Клаузинга для самой эффузионной камеры.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО СКОРОСТЯМ В ПОТОКЕ И ЗАКОН КОСИНУСА

При работе с эффузионной камерой часто встречаются задачи, в которых необходимо знать функцию распределения по скоростям и по углам для частиц, пересекающих плоскость эффузионного отверстия. Эти распределения легко получаются при интегрировании уравнения (I—2) соответственно по углам или скоростям. Разумеется, «объемное» распределение $\frac{1}{n}\cdot\frac{dn}{dv}$ в потоке, покидающем ячейку, остается максвелловским. Так, при интегрировании уравнения (I—2) по полусфере ($\varphi=0-2\pi$; $\theta=0-\pi$ при $s=1$) получаем

$$d\rho_v=\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3dv. \qquad (I-18)$$

Так как полный поток равен $^1/_4 n\bar{v}$, то

$$f(v)=\frac{d\rho_v}{\rho_v dv}=\frac{1}{2}\left(\frac{m}{kT}\right)^2e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^3. \qquad (I-19)$$

С помощью этой функции проводятся расчеты средних значений скоростей и энергии частиц, пересекающих плоскость эффузионного отверстия. Так, например, средняя арифметическая скорость равна

$$\bar{v}=\int\limits_0^\infty vf(v)\,dv=\left(\frac{9\pi kT}{8m}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (I-20)$$

т. е. выше, чем при изотропном распределении скоростей в объеме. Средняя кинетическая энергия оказывается равной $2\,kT$, в отличие от величины $^3/_2\,kT$ для молекул идеального газа. Если вспомнить закон равномерного распределения энергии по степеням свободы, а именно: $^1/_2\,kT$ на одну степень свободы, то в потоке появляется дополнительная степень свободы, связанная с направленным движением потока как целого.

Если провести интегрирование уравнения (I—2) по скоростям, получаем

$$d\rho_\omega=\frac{1}{4}\frac{n}{\pi}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\cos\theta d\omega,$$

где ω — телесный угол и $d\omega=\sin\theta d\theta d\varphi$. Так как полный поток ρ равен $^1/_4\,n\bar{v}$, то функция распределения по углам при вылете из эффузионной камеры будет иметь следующий вид:

$$f(\omega)=\frac{d\rho_\omega}{\rho_\omega d\omega}=\frac{\cos\theta}{\pi}. \qquad (I-21)$$

Выражение (I—21) получило название «закон косинуса» и описывает случай, когда движение молекул в полости, из которой они вылетают, хаотическое. Здесь удобно прибегнуть к аналогии с наблюдаемой яркостью предмета. Яркость зависит от угла наблюдения, т. е. пропорциональна видимой поверхности. Видимая поверхность равна площади поверхности, умноженной на $\cos\theta$. Поэтому появление $\cos\theta$ в распределении связано лишь с пло-

щадью видимой поверхности при равновероятном вылете молекул во всех направлениях. Закон косинуса удобно записать в виде отношения потоков, вылетающих под разными углами:

$$\frac{d\rho_\theta}{d\rho_{\theta=0}} = \cos\theta. \qquad \text{(I—22)}$$

Если рассматривается соотношение потоков на единицу поверхности детектора конечных размеров, то выражение (I—22) можно переписать в виде

$$\rho_\theta = \rho_0 \cos\theta, \qquad \text{(I—23)}$$

где ρ_0 — поток при $\theta = 0$.

На рис. (I—3, *а*) дано графическое представление закона косинуса и распределения интенсивности потока в зависимости от θ. Падение плотности потока с расстоянием можно рассчитать следующим образом. Весь поток, прошедший через эффузионное от-

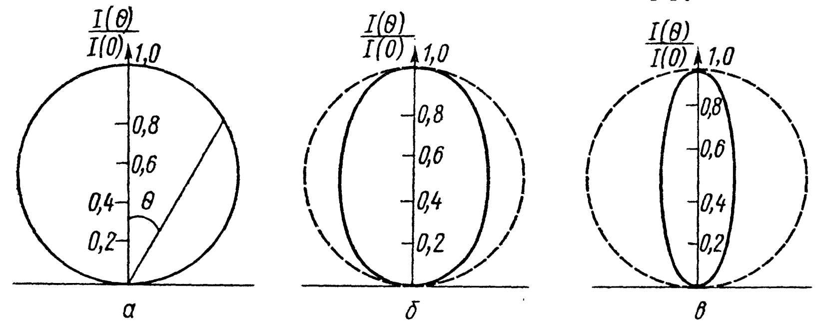


Рис. I—3. Зависимость интенсивности потока от угла вылета (в сферических координатах): *а* — для идеального отверстия ($l/r=0$) закон косинуса, *б* — для отверстия с $l/r=1$, *в* — для отверстия с $l/r=4$

верстие площади πr^2, попадает на полусферу площади $2\pi R^2$, где r — радиус эффузионного отверстия, R — радиус сферы. Вопрос о том, где расположить центр данной сферы, оказывается достаточно сложным при значениях R, близких к радиусу эффузионного отверстия. При $R \gg r$ центр сферы помещается в центр плоскости эффузионного отверстия. Тогда справедливо уравнение

$$\rho_R = \rho_r \cdot \frac{r^2}{2R^2}, \qquad \text{(I—24)}$$

из которого следует, что плотность падает пропорционально квадрату расстояния. Если сравниваются плотности потоков на сферах с радиусами R_1 и R_2, то уравнение (I—24) примет вид

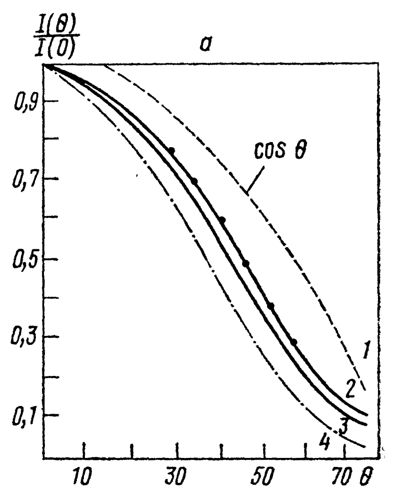
$$\rho_{R_2} = \rho_{R_1} \cdot \frac{R_1^2}{R_2^2}. \qquad \text{(I—25)}$$

Очевидно, что уравнения (I—24) и (I—25) справедливы для любого угла вылета. Для реальных отверстий, где стенки имеют конечную толщину и отверстие представляет собой цилиндрический канал с заданным отношением длины (l) и радиуса (r), происходит уменьшение доли молекул, вылетающих под углом θ, близким к $\pi/2$. Распределение имеет вид, показанный на рис. I—3, *б*.

При наличии в газовой фазе нескольких видов молекул картина оказывается более сложной и распределения различаются для простых молекул и их ассоциатов. На рис. I—4 представлено угловое распределение интенсивностей для димера (K_2Cl_2) и мономера (KCl) хлорида калия [7].

Кривая 3 дает угловое распределение интенсивности потока, вычисленное с учетом коэффициента Клаузинга. Кривая 2 получена экспериментально путем измерения интенсивности потока мономера в зависимости от угла вылета. Аналогичные данные для димера представлены кривой 4. Эти результаты находят объяснение, если предположить, что молекулы при соударении с поверхностью канала адсорбируются, приходят в тепловое равновесие со стенками и между собой и потом испаряются [8].

В этом случае эффузионный канал покрыт слоем адсорбированного вещества и поверхностная концентрация уменьшается по длине канала. Внутренняя поверхность эффузионной камеры служит источником молекулярного пучка с максимальным отношением парциальных давлений димера и мономера $p_Д/p_М$, которое соответствует насыщенному пару при активности хлорида калия, равной единице. Со стенок эффузионного канала уходит поток с более низким отношением $p_Д/p_М$, так как пар в канале является ненасыщенным и активность хлорида калия меньше единицы. Напомним, что при наличии равновесия и постоянстве температуры снижение давления мономера в n раз сопровождается уменьшением давления димера в n^2 раз в соответствии с условием независимости K_p от давления ($T=$



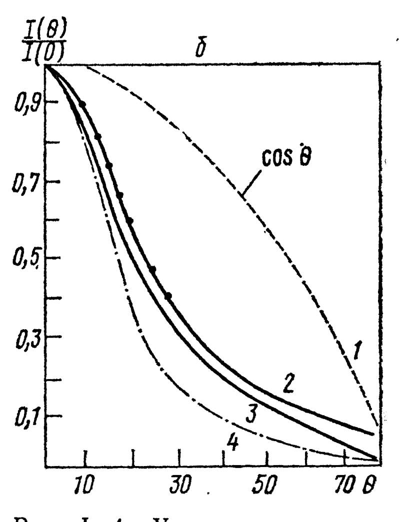


Рис. I—4. Угловые распределения интенсивности потока для KCl и K_2Cl_2: *1* — закон cos, *2* — KCl, *3* — расчет по Клаузингу, *4* — K_2Cl_2, *а* — $l/r=1$; *б* — $l/r=4$

=const) и соответственно меняется соотношение парциальных давлений димера и мономера. В конечном итоге проводимость канала для мономера оказывается выше, чем для димера, а распределение интенсивностей по углу вылета для мономера значительно ближе к закону косинуса, чем для димера (рис. I—4).

ТИПЫ ЭФФУЗИОННЫХ КАМЕР

В оригинальных работах можно встретить достаточно много вариантов эффузионных камер. Они предназначены для решения двух задач, которые встречаются в большинстве исследований. Первая из них связана с введением внутреннего стандарта сравнения, что позволяет существенно повысить точность получаемых величин. Вторая задача сводится к направленному изменению со-

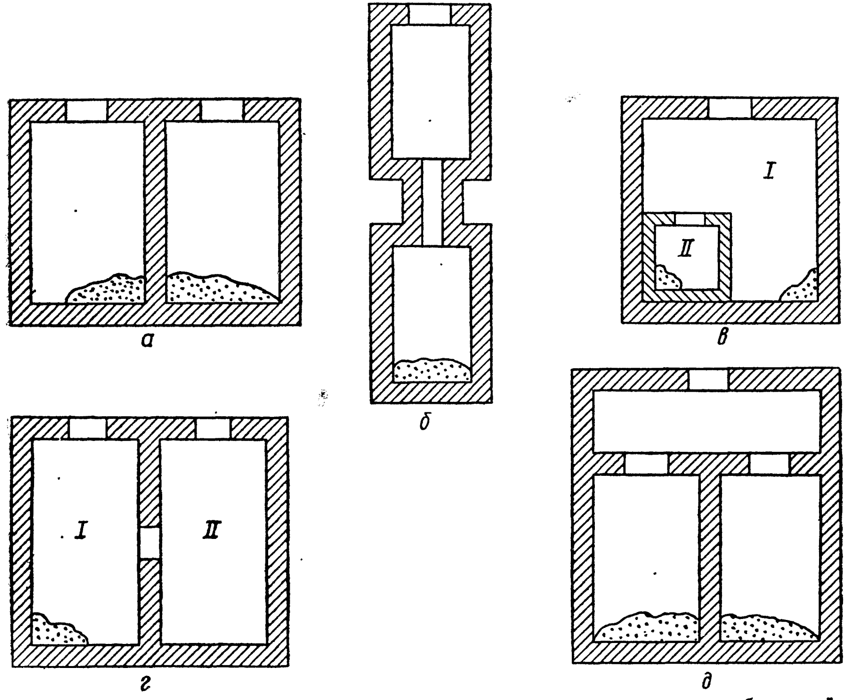


Рис. I—5. Типы эффузионных камер: *а* — сдвоенная камера; *б* — двойная эффузионная камера (ДЭК); *в* — секционная камера для последовательного испарения двух навесок вещества; *г* — секционная камера для сравнения потоков эффузии из насыщенного и ненасыщенного пара; *д* — трехсекционная эффузионная камера. Объяснение см. в тексте

става газовой фазы и подбору условий, наиболее благоприятных для количественных измерений.

Введение внутреннего стандарта сравнения легко осуществляется с помощью сдвоенной эффузионной камеры (рис. I—5, а), для которой в английской литературе используется термин «*twin*» (двойняшка). В одну из камер помещается исследуемое вещество, в другую — соединение с известными термодинамическими свойствами. Такая конструкция позволяет проводить одновременную съемку исследуемого вещества и стандарта и путем совместной обработки полученных экспериментальных данных исключать систематические ошибки, присущие данной аппаратуре. Сдвоенные камеры применяются также для определения активности в системах, например в расплавах и сплавах. В этом случае в одну из камер загружается чистый компонент А, во вторую — система А—В состава N_A. Сравнение потоков компонента А из обеих камер позволяет найти его активность (см. главу V).

Сдвоенные эффузионные камеры нашли применение и при определении коэффициентов испарения чистых веществ. В этом случае одна из ячеек до краев заполняется исследуемым веществом так, чтобы имело место испарение с открытой поверхности. Сравнение потоков с открытой поверхности и из камеры Кнудсена позволяет определять коэффициент испарения. В этом случае необходимым условием для получения надежных данных является равенство температур эффузионной камеры и поверхности испаряемого вещества. Детальное описание конструкции можно найти в работе [9].

Вторая задача оказывается несколько сложнее, так как нужно изменить состав пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой. При заданной температуре давление насыщенного пара соединения А имеет строго определенное значение. При наличии ассоциатов строго определены и все величины парциальных давлений каждого вида молекул.

Независимое изменение температуры и давления в системе становится возможным при переходе в однофазную область, т. е. при температурах и давлениях, когда термодинамически устойчивой становится газовая фаза, иными словами, при $p<p^0$, где p^0 — давление насыщенного пара. Практически это можно осуществить двумя путями: путем перегрева насыщенного пара или изотермическим расширением. Естественно, что каждая из операций должна быть выполнена при отсутствии конденсированной фазы.

Для этих целей используется двойная эффузионная камера, три варианта которой представлены на рис. I—5, б, в, г. Рассмотрение начнем с изотермического варианта, рис. I—5, г [10]. Вещество А помещается в камеру I, которую будем называть камерой испарения. После нагрева до температуры T пары вещества через соединительный канал поступают в камеру II, из которой и происходит эффузия. Термин «эффузионная камера» в дальнейшем будет относиться лишь к камере II. При таком конструктивном оформлении эффузионного блока при заданной температуре T давление в эффузионной камере будет определяться величиной давления насыщенного пара и соотношением проводимости соединительного канала $s_l L_l$ и эффузионного отверстия $s_{эф} L_{эф}$. Действительно, поток, поступающий в эффузионную камеру, равен ρ_1:

$$\rho_1 \left[\frac{\text{молек}}{\text{с}}\right] = A p^0 s_l L_l, \ A = (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}.$$

Поток, покидающий эффузионную камеру, равен ρ_2:

$$-\rho_2\left[\frac{\text{молек}}{\text{с}}\right] = \mathrm{A}ps_lL_l + \mathrm{A}ps_{\text{эф}}L_{\text{эф}}. \quad (I-26)$$

В стационарном режиме потоки равны ($\rho_1 = \rho_2$), откуда получаем

$$p = \frac{s_lL_l}{s_lL_l + s_{\text{эф}}L_{\text{эф}}}\, p^0 = sp^0. \quad (I-27)$$

Из уравнения (I—27) следует, что, меняя соотношение проводимости соединительного канала и эффузионного отверстия, можно получить нужную степень ненасыщенности пара при заданной температуре, т. е. понизить концентрацию молекул в единице объема в заданное число раз. Если пар имеет сложный молекулярный состав, то изменение общего давления приводит к изменению состава пара при постоянной температуре.

Эта задача может быть решена и путем подачи пара в эффузионную камеру, нагретую до более высокой температуры T_2. В этом случае пар также будет ненасыщенным, так как давление насыщенного пара при температуре эффузионной камеры T_2 существенно выше стационарного давления, установившегося в камере за счет подачи пара из камеры испарения ($T_2 > T_1$) (см. рис. I—5, б).

Подобный двухтемпературный вариант двойной эффузионной камеры является простейшим гетерогенным источником молекулярного пучка (см. главу IV). В работах [11—13] описана электрохимическая ячейка Кнудсена, которая оказалась эффективной при исследовании систем со сложным составом пара.

Литература

1. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., 1961.
2. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л., 1970.
3. Евсеев А. М., Воронин Г. Ф. Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М., 1966.
4. Ewing G., Stern E., Stern K. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 1998—2005.
5. Rosenblatt G. M., Lee P., Dowell M. B. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 3454—3455.
6. Ewing G., Sterm K. H. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 2007—2017.
7. Grimley R., Muenow D. W., La Rur J. L. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 490—502.
8. Воронин Г. Ф. — Журн. физ. химии, 1967, т. 41, с. 1663—1668.
9. Drowart J. — In: Condensation and Evaporation of Solids. / Ed. E. Ruther, P. Goldfinger, J. P. Hurth, N. L. Gordon. 1964, p. 255—310.
10. Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Теплофиз. выс. темп., 1964, т. 2, с. 535—539.
11. Kwiller H., Rickert H., Oetry D. e. a. — Z. Physik. Chem. Neue Folge, 1971, Bd 75, S. 273—286.
12. Detry D., Drowart J., Goldginger P. e. a. — Z. Physik. Chem. Neue Folge, 1967, Bd 55, S. 314—319.
13. Drowart J., Goldfinger P., Detry D. e. a. — In: Advance in Mass Spectrometry / Ed. E. Kendrick. London, 1968, vol. 4, p. 499—509.

Глава II

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометр — это устройство, позволяющее разделить пучок заряженных частиц на фракции с одинаковым отношением массы к заряду (m/e). Первый такой прибор построил в 1907 г. Д. Д. Томпсон [1]. В настоящее время масс-спектрометрия широко используется в научных исследованиях. Современные масс-спектрометры имеют различное назначение, они отличаются друг от друга даже принципом работы.

Рассмотрим простую блок-схему, общую для всех масс-спектрометров (рис. II—1). Основной узел масс-спектрометра — масс-анализатор, где под действием электрического или магнитного поля происходит процесс разделения пучка частиц на фракции с одинаковым отношением массы к заряду m/e. Поскольку анализировать можно только заряженные пучки, а в большинстве случаев нужно исследовать нейтральные, необходимо превратить нейтралы в ионы. Для этого служит ионный источник. Наконец, третья обязательная деталь — регистрирующее устройство, с помощью которого можно определить количество ионов с данным m/e. Это может быть фотопластина (масс-спектрограф), электрометр или электронный умножитель (масс-спектрометр). На современном приборе с регистрирующим устройством непосредственно связан компьютер. Он производит обработку результатов, а иногда и управляет экспериментом.

Масс-спектрометр — вакуумный прибор, снабженный специальной системой откачки. В масс-анализаторе заряженные частицы должны проходить расстояние в несколько десятков сантиметров, не сталкиваясь с молекулами остаточных газов. Для этого требуется вакуум не хуже 10^{-5} Па. На лучших современных приборах достигается разрежение 10^{-7} Па.

МАСС-АНАЛИЗАТОРЫ

Теория современных масс-анализаторов подробно отражена в специальной литературе. Поэтому в нашей книге мы дадим лишь общее понятие о принципах работы масс-анализаторов, используемых в высокотемпературных исследованиях.

Масс-анализаторы принято делить на статические и динамиче-

Рис. II—1. Блок-схема масс-спектрометра

ские. Статические приборы используют постоянное магнитное поле, динамические — переменное электрическое и магнитное. Сохраняя традиционный исторический порядок изложения, мы начнем со статических приборов, которые использовались еще Томпсоном [1], Депмстером [2] и Астоном [3].

МАГНИТНЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ С ОДНОЙ (ОРДИНАРНОЙ) ФОКУСИРОВКОЙ

Магнитные масс-спектрометры с одной фокусировкой существовали уже в 30-е гг. С ними связаны успехи традиционной высокотемпературной масс-спектрометрии. До сегодняшнего дня в сочетании с ячейкой Кнудсена чаще всего используются именно эти приборы.

На рис. II—2 изображен статический магнитный прибор с ана-

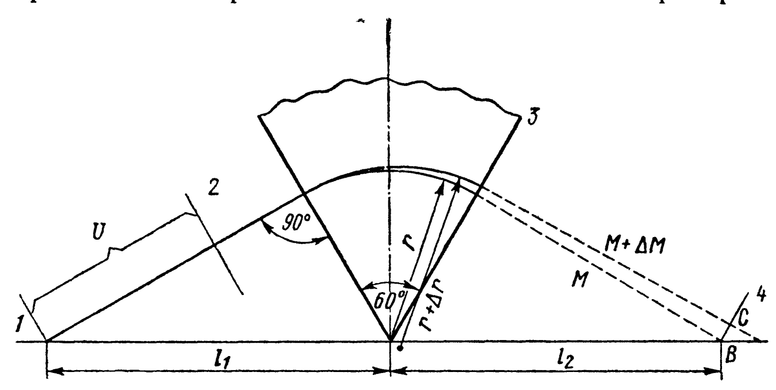


Рис. II—2. Статический магнитный прибор с анализатором секторного типа (∠60°): *1* — ионизационная камера; *2* — ускоряющая линза; *3* — анализатор; *4* — детектор; *U* — ускоряющая разность потенциалов; *r* — радиус траектории для ионов с массовым числом *M*. Пунктирными линиями обозначены траектории движения ионов с массами *M* и *M*+Δ*M*. Объяснение см. в тексте

лизатором секторного типа (∠60°). Пучок ионов из ионизационной камеры *(1)* проходит постоянную разность потенциалов U_e= =1,5—8 (линза *2*) и попадает в однородное магнитное поле напряженности $\vec{H}$ *(3)*. Здесь на него действует сила Лоренца

$$\vec{F}=e\ [\vec{H}\cdot\vec{v}], \qquad (II—1)$$

где e — заряд частицы, $\vec{v}$ — ее скорость.

Если все ионы одинакового заряда имеют одинаковую кинетическую энергию $E_{кин}$, то

$$U_e = E_{кин} = \frac{mv^2}{2} = \text{const};\ v = \sqrt{\frac{2E_{кин}}{m}}, \qquad (II—2)$$

т. е. скорость v зависит от массы иона.

Сила Лоренца действует как центростремительная, заставляя ион отклоняться от прямолинейного движения и выходить на круговую орбиту радиуса r:

$$e\vec{v}\vec{H} = \frac{mv^2}{r}. \qquad \text{(II—3)}$$

Решая уравнения (II—1), (II—2), (II—3), получаем

$$r = \frac{\left(\frac{2mU}{e}\right)^{\frac{1}{2}}}{H}. \qquad \text{(II—4)}$$

Таким образом, частицы с разным m/e по-разному отклонятся в магнитном поле и окажутся в разных точках детектора (см. рис. II—2). Если детектор — фотопластина, мы получим на фотографии масс-спектр пучка ионов. В большинстве масс-спектрометров используют другой прием: радиус r оставляют постоянным, а сканирование по массам производят, изменяя H.

Как видно из уравнения (II—4), шкала $m/e=f(H)$ нелинейна. В идеальном случае ионы с равным m/e должны отклониться в магнитном поле одинаково. Однако существуют явления хроматической и сферической аберрации. Хроматическая аберрация связана с разбросом по энергиям $E_{кин}$ у частиц с одинаковым m/e, сферическая аберрация возникает потому, что пучок ионов входит в магнитное поле с некоторым малым углом расхождения ($\alpha \sim 2°$). В результате аберрации ионы с одним m/e регистрируются не при определенном значении H_0, а на отрезке $H_0 \leqslant H \leqslant H_0 + \Delta H$.

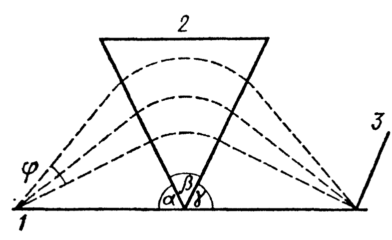


Рис. II—3. Фокусирующее действие секторного поля: 1 — источник ионов; 2 — секторное магнитное поле; 3 — детектор; φ — угол расходимости ионного пучка с одинаковым массовым числом M

Анализатор, изображенный на рис. II—2, обладает фокусирующим действием — он уменьшает сферическую аберрацию. Как это происходит, видно на рис. II—3.

Для любых полей секторного типа фокусирующее действие достигается при $\angle\alpha+\angle\beta+\angle\gamma=180°$. Источник, точка фокусировки на приемнике и вершина секторного поля должны лежать на одной прямой. Прибор на рис. II—3 называется масс-спектрометром с одной (ординарной) фокусировкой, поскольку фокусировка затрагивает одну сферическую аберрацию. В приборах чаще всего используются секторные поля с $\angle\beta=60°$, 90°, 180°.

Определим теперь некоторые характеристики масс-спектрометра.

Дисперсией прибора по массам (D_m) называют расстояние, на которое отстоят друг от друга пики с разными m/e на приемнике (отрезок ВС на рис. II—2). Легко показать, что для симметричных анализаторов, где $D_m=2dr$,

$$\text{при } U=\text{const}, \quad H=\text{const} \quad D_m = \frac{r\,\Delta m}{m};$$

$$\text{(II—5)}$$

$$\text{при } m=\text{const}, \; U=\text{const} \; D_m = \frac{2r\,\Delta H}{H}.$$

Разрешение по массам — это способность масс-спектрометра разделять ионы с различными m/e. Количественной мерой разрешения служат абсолютное разрешение и разрешающая сила. Абсолютное разрешение (W) — это ширина пика на 10%-ной высоте, выраженная в атомных единицах массы (а. е. м.). 10%-ный уровень выбран по договоренности. В некоторых публикациях можно встретить упоминания о разрешении на уровне 5%, 20%, 50% и т. п. Если абсолютное разрешение равно 1 а. е. м., то два соседних пика с целочисленными m/e будут разрешены полностью; при абсолютном разрешении 1/2 а. е. м. разрешатся пики с m/e, отличающимися на половину массового числа, и т. д. Разрешающая сила, или относительное разрешение R, определяется из соотношения

$$R = M \text{ а. е. м.}/W \text{ а. е. м.}, \qquad \text{(II—6)}$$

где M — массовое число, равное m/e. Очевидно, что при абсолютном разрешении 1 а.е.м. разрешающая сила численно равна массовому числу. Для магнитного анализатора, который мы рассматривали выше, при $W=1$ а. е. м. можно получить простое соотношение, связывающее параметры анализатора с величиной R. Пики с массовыми числами M и $M+\delta M$ будут полностью разрешены при условии

$$D_m \geqslant S_{ист} + S_{пр} + \psi,$$

где $S_{ист}$, $S_{пр}$ — соответственно ширина выходной щели источника и приемной щели детектора; ψ — уширение изображения за счет явления аберрации.

Подставляя выражение для дисперсии из равенства (II—5), получаем

$$\frac{r\delta M}{M} \geqslant S_{ист} + S_{пр} + \psi.$$

При $\delta M=1$ а. е. м., $W=1$ а. е. м. неравенство переходит в равенство

$$\frac{r}{M} = S_{ист} + S_{пр} + \psi,$$

$$|M| = R = \frac{r}{S_{ист} + S_{пр} + \psi}.$$

Для различных масс-анализаторов W и R могут зависеть или не зависеть от массового числа. Будем считать, что ширина пика на приемнике, выраженная в единицах длин (мм, см и т. д.), не меняется при изменении M и равна $S_{ист}+\varphi$. Однако ширина пика, выраженная в а. е. м., например для статического анализатора, прямо пропорциональна M. Действительно, из выражения для

дисперсии (II—5) можно получить коэффициент для перехода от единиц длины к а. е. м.:

$$\frac{D_m}{\delta M} = \frac{r}{M}$$

и

$$W = \frac{(S_1 + \varphi) M}{r}. \qquad \text{(II—7)}$$

Подставляя выражение для W (II—7) в (II—6), видим, что разрешающая сила R магнитного анализатора не зависит от M и может быть измерена в любой части диапазона (рис. II—4, *б*).

Для квадрупольного масс-анализатора (с. 34), наоборот, постоянной величиной является абсолютное разрешение W, а R, следовательно, линейно возрастает с массой (см. рис. II—4, *в*). Поэтому, когда говорят о разрешении магнитного статического анализатора, имеют в виду величину R. Для прибора с одной фокусировкой обычно R=1000—1500. Разрешение квадруполя иногда характеризуют величинами 1, $^1/_2$, 2 и т. п. Речь, разумеется, идет об абсолютном разрешении W. В работе [4] можно найти точное описание процедуры расчета величин W и R.

Чувствительность масс-спектрометра s определяется в работе [4]:

$$s\,(\text{А/Па}) = \frac{\Delta I_\text{A}}{\Delta p_\text{A}},$$

где Δp_A — изменение давления газа А в ионизационной камере при напуске А; ΔI_A — изменение ионного тока А, вызванное этим напуском.

Чувствительность прибора определяется для А=Kr, Xe, Ne, N_2. Говорят о чувствительности по криптону, ксенону и т. д. [4]. В высокотемпературной масс-спектрометрии понятием «чувствительность» иногда условно обозначают минимальное парциальное давление в ячейке Кнудсена, которое можно зарегистрировать. Для магнитного прибора с ионизацией электронным ударом это 10^{-7}—10^{-8} Па. Чувствительность прибора зависит не только от масс-анализатора, но и от ионного источника.

Диапазон масс определяется минимальным и максимальным массовым числом, которое может быть зарегистрировано. В магнитном приборе с постоянным радиусом диапазон масс задается возможностью изменять H. С уменьшением U он расширяется (уравнение II—4). Типичные диапазоны современного прибора — до 2000 m/e при радиусе r порядка 200 мм.

Для высокотемпературных исследований использовались масс-анализаторы с одной фокусировкой: НТ—12—90 (Nuclide Corp., США), РМ—6К (Perkin—Elmer, США), СН—6 (Varian, МАТ, ФРГ) и т. п., советские приборы МС—1301, МХ—1303, МИ—1305, МИ—1201. Точные характеристики этих приборов можно найти в работе [5]. Теория статических анализаторов подробно изложена в работах [6, 7, 8].

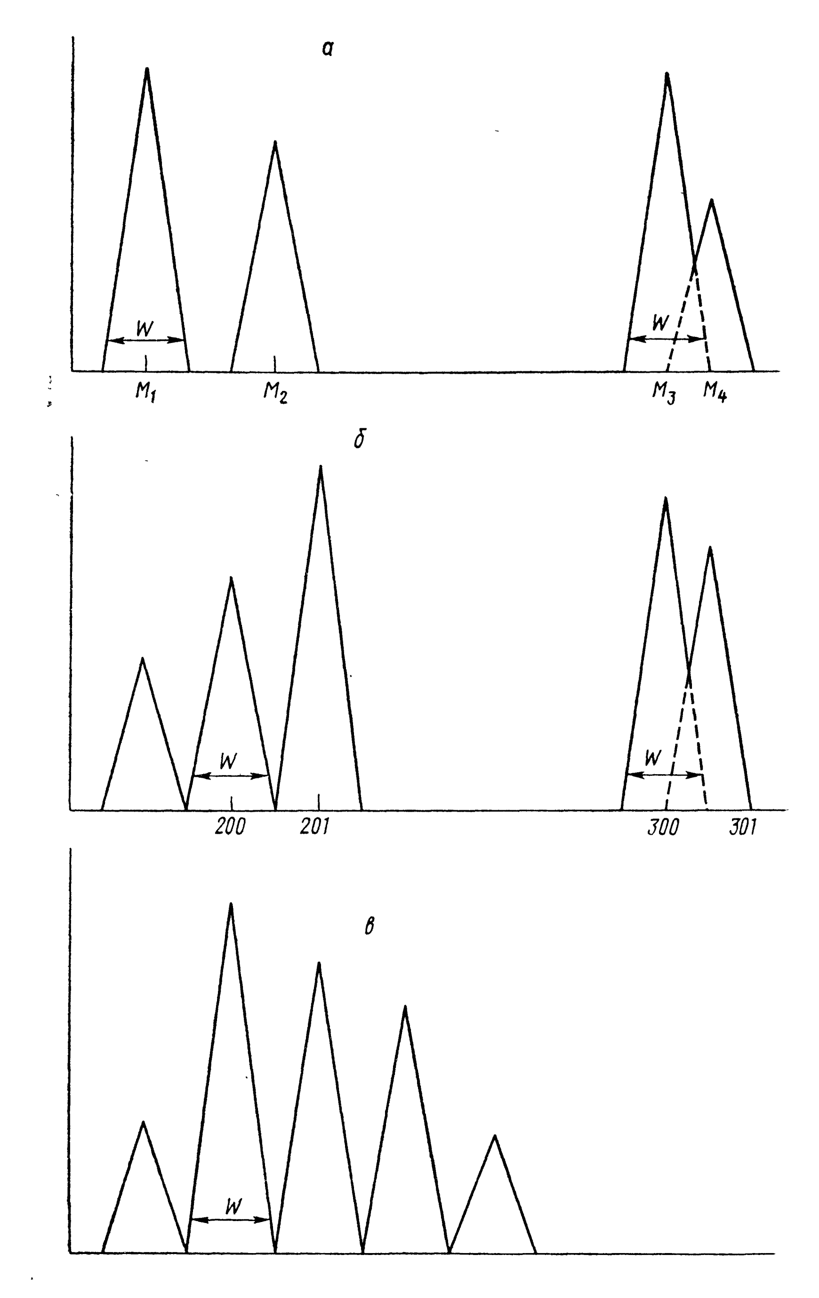


Рис. II—4. Определение абсолютного разрешения W и разрешающей силы R: *а* — пики M_1 и M_2 разрешены, $W(M_1) < 1$ а. е. м., пики M_3 и M_4 не разрешены $W(M_3) > 1$ а. е. м.; *б* — масс-спектр, полученный на магнитном масс-спектрометре, $R = \text{const} = 200$, $W(200) = 1$ а. е. м., $W(300) = 3/2$ а. е. м.; *в* — масс-спектр, полученный на квадрупольном масс-анализаторе $W = 1$ а. е. м. для всей шкалы

МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ С ДВОЙНОЙ ФОКУСИРОВКОЙ

В этих приборах используется сочетание электростатического и постоянного магнитного поля для получения максимального разрешения. Термин «двойная фокусировка» означает, что частично устраняется как сферическая, так и хроматическая аберрации.

Полная схема прибора приведена на рис. II—5, но мы начнем с

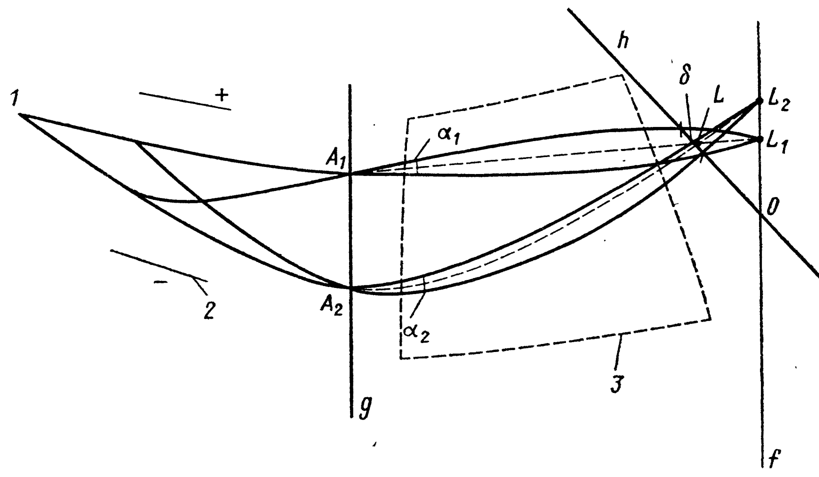


Рис. II—5. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой по одной массе: *1* — источник ионов; *2* — электростатический анализатор; *3* — секторное магнитное поле. Вектор напряженности $\vec{H}$ перпендикулярен плоскости листа. Анализ пучка, содержащего ионы с различными m/e. Точки L, L_1, L_2 соответствуют массовому числу $m/e=M_1$. Точка 0 соответствует массовому числу $m/e=M_2$, для которого выполняется условие двойной фокусировки. Объяснение см. в тексте

того, что отдельно рассмотрим электростатический анализатор (рис. II—6). Здесь радиальное электрическое поле создается цилиндрическим конденсатором. Если заряженная частица с массой m входит в него под прямым углом со скоростью v, на нее действует сила, перпендикулярная направлению скорости:

$$eE = \frac{mv^2}{r}, \qquad \text{(II—8)}$$

где r — радиус окружности, на которую выходит частица.

Электростатический конденсатор — одновременно и линза, и призма. Когда в него попадает моноэнергетический $\left(\frac{mv^2}{2} = \text{const}\right)$ пучок ионов с одинаковым m/e и небольшим углом расхождения α (см. рис. II—6, а), то этот пучок фокусируется. Наоборот, узкий параллельный пучок ($\angle\alpha\approx 0$) с $m/e=\text{const}$, но содержащий ионы с разными скоростями (а следовательно, с разными mv^2) будет рассеян (см. рис. II—6, б). В реальном случае, когда пучок имеет угол расхождения α и содержит различные ионы с различными скоростями v, на линии фокусов (см. рис. II—6, в) в разных точках будут сфокусированы ионы с одинаковым $\frac{mv^2}{e}$.

В масс-спектрометре с двойной фокусировкой ионный пучок, пройдя линию фокусов (см. рис. II—5, II—6, а, б, в), попадает в однородное магнитное поле. Здесь движение частицы описывается уравнением (II—8). Проследим за ионами, входящими в анализатор вдоль пунктирных линий из точек A_1 и A_2 («центральные» линии пучков из A_1 и A_2). Для ионов из точки A_1 — $\frac{mv^2}{e} = \text{const}$.

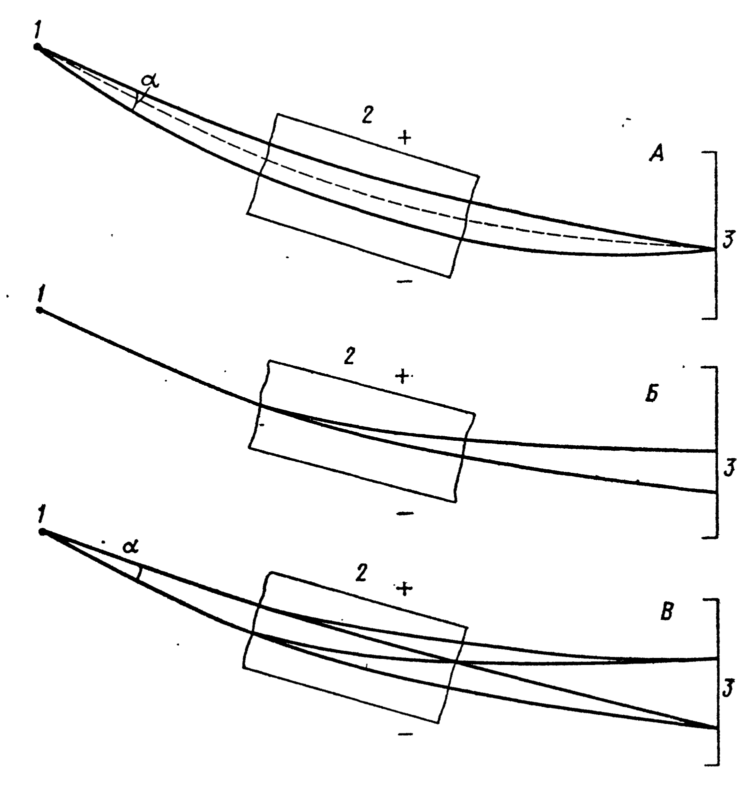


Рис. II—6. Действие электростатического анализатора: *1* — источник ионов; *2* — электростатический анализатор; *3* — линия фокусов; *А* — фокусировка моноэнергетического пучка с углом расхождения α; *Б* — рассеяние пучка ионов $m/e=\text{const}$ с различными энергиями; *В* — анализ пучка с различными m/e. Фокусировка моноэнергетических фракций на линии фокусов *3*

В магнитном поле одинаковое отклонение претерпят ионы с равными v. Объединяя условие $\frac{mv^2}{e} = \text{const}$, $v = \text{const}$, приходим к выводу, что если ионы, выйдя из точки A_1, имеют одинаковую траекторию в магнитном поле, для них обязательно должны выпол-

няться условия $m/e=\text{const}$, $v=\text{const}$. Ионы с $m/e=\text{const}$ и различными v будут сфокусированы в точках на линии h. Здесь осуществится разделение по m/e и фокусировка по скорости.

Однако пока мы говорили только об обозначенном пунктиром «центральном» направлении из точек A_1 и A_2. Ионы из точки A_1 с тем же m/e и различными α_1 будут сфокусированы в точке L_1, такая же фокусировка для ионов из точки A_2 произойдет в точке L_2. Линия f — это линия фокусов по направлению. Точки L, L_1, L_2 не совпадают, и мы видим на линии h «размытое» изображение (ширина δ) для ионов с $m/e=M_1$ из-за отсутствия фокусировки по направлению. Линии f и h пересекаются в точке 0. Для $m/e=M_2$ наблюдается полная фокусировка. Так устроены приборы с двойной фокусировкой по одному массовому числу.

В анализаторе, предложенном Маттухом и Герцегом, двойная фокусировка осуществляется для всех масс, линии f и h совпадают. Здесь используется секторное электростатическое поле с углом $\pi/4\sqrt{2}$ рад$=31°50'$ и магнитное — с углом 90°. Угол поворота луча $90°-31°50'=58°10'$.

Масс-спектрометры с двойной фокусировкой имеют разрешающую способность 10 000—500 000. Они были особенно нужны при точном измерении атомных масс. На приборах с двойной фокусировкой выполнено немало стандартных высокотемпературных работ. Однако эти масс-спектрометры значительно дороже обычных, а крайней необходимости в высоком разрешении для высокотемпературных работ нет.

Подробно о теории анализаторов с двойной фокусировкой можно прочитать в работах [7, 8, 9].

Перейдем теперь к динамическим приборам. Они появились в начале 50-х гг. и привлекли внимание своей компактностью и малым весом. В них отсутствует громоздкий магнит, создающий постоянное магнитное поле.

ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Во времяпролетном масс-спектрометре (ВПМ, английское сокращение — TOFM) пучок ионов, пройдя ускоряющую разность потенциалов (несколько киловольт), летит в бесполевом пространстве к детектору. Под действием одинакового ускоряющего напряжения ионы с разным m/e приобретают разную скорость и регистрируются в разное время. Таким образом, происходит разделение по отношению массы к заряду. Схема ВПМ приведена на рис. II—7. Прибор работает в импульсном режиме (потому он и попадает в группу динамических). Ионизация чаще всего производится электронным ударом. Сначала подается ионизирующее напряжение между катодом *1* и ионизационной камерой *2* (0,3—1,5 мкс); в ионизационной камере в этот момент нет поля. Затем ионизирующее напряжение выключается, а на первую ускоряющую линзу *3* подают потенциал — 250 В (для работы с положительными ионами).

Продолжительность импульса ~3 мкс, потом снова подают ионизирующее напряжение. Цикл повторяется до $5\cdot10^4$ раз в 1 с. На линзу *4* постоянно подается потенциал ~3 кВ. Под этим же потенциалом находится корпус трубы дрейфа *5* (с $l=170$ см).

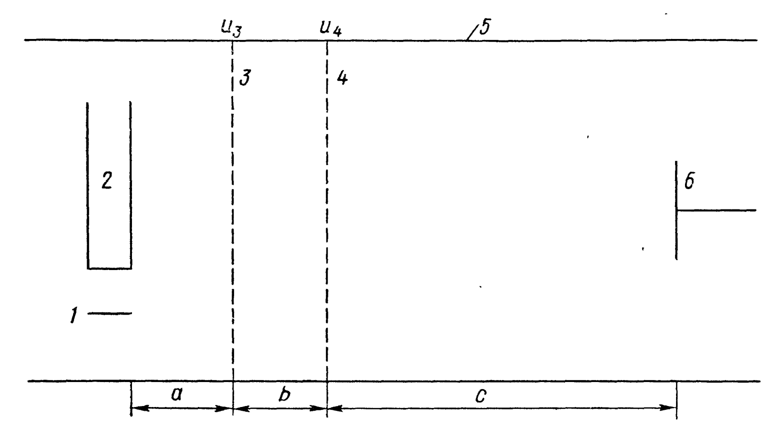


Рис. II—7. Времяпролетный масс-спектрометр с ионным источником, использующим электронный удар: *1* — катод, *2* — ионизационная камера, *3* — первая ускоряющая линза, *4* — вторая ускоряющая линза, *5* — труба дрейфа, *6* — детектор. Объяснение см. в тексте

Основная величина — «время пролета», т. е. время, за которое ион проходит расстояние от места образования до детектора, — есть сумма

$$t=t_a+t_b+t_c;$$

$$t_c=\frac{cm^{\frac{1}{2}}}{W^{\frac{1}{2}}\sqrt{2}};\quad t_a=\frac{(2m)^{\frac{1}{2}}\left[(W_0+eaE_a)^{\frac{1}{2}}\pm W_0^{\frac{1}{2}}\right]}{eE_a};$$

$$t_b=(2m)^{\frac{1}{2}}\left[W^{\frac{1}{2}}-(W_0+eaE_a)^{\frac{1}{2}}\right](eE_b)^{-1},\qquad \text{(II—9)}$$

где W_0 — начальная кинетическая энергия частицы до приложения ускоряющего поля; W — кинетическая энергия после ускорения потенциалами U_3 и U_4 (см. рис. II—7); E_a, E_b — напряженность электрического поля на участках a и b соответственно (см. рис. II—7).

Времяпролетные анализаторы имеют невысокое разрешение. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, как видно из уравнения (II—9), ионы одной массы могут иметь разную нулевую энергию W_0 и составляющую скорости в направлении детектора. Во-вторых, в момент включения ускоряющего поля расстояние a от места образования до первой линзы для ионов с одинаковым m/e может быть различным (например, из-за того, что пучок ионизирующих электронов имеет конечную толщину и ~~ионы образуются не~~ в плос-

кости, а в объеме). В результате ионы одной массы попадают на детектор не одновременно, а в течение промежутка времени Δt_m. Соседние массы разрешатся, если

$$t^0_{m+1} - t^0_m > \Delta t_m + \Delta t_{m+1},$$

где t^0_m, t^0_{m+1} — время пролета для ионов m и $m+1$ с $W=0$, образованных на некотором среднем расстоянии a_0 ($t^0_{m+1} - t^0_m = 6 \cdot 10^{-8}$ с для $m=400$, $c=170$, $W=2{,}8$ кВ). «Дисперсия» по времени Δt_m, связанная с разбросом по «a», может быть устранена фокусировкой, т. е. подбором значений «a», «b», «c» и E_a и E_b (см. рис. II—7). Значительно труднее скомпенсировать разброс по энергиям W_0. Именно поэтому иногда различают разрешение ВПМ по неорганическим (малые W_0) и органическим (большие W_0) ионам.

Тем, кто заинтересуется строгим математическим описанием работы ВПМ, мы рекомендуем прочитать статью [10], в которой показано, что в линейном ВПМ нельзя одновременно провести полную фокусировку по W_0 и a.

Добиваясь улучшения разрешения, исследовательские группы ведут работы по созданию нелинейных ВПМ. Сообщалось о ВПМ с разрешающей способностью до нескольких тысяч.

Принято считать, что применение ВПМ ограничивается невысоким разрешением и чувствительностью. С другой стороны, указывалось, что лучшие ВПМ мало уступают обычным магнитным приборам с одной фокусировкой [11].

Основное достоинство ВПМ — высокая скорость измерений. Без ущерба для разрешения и чувствительности можно проводить сканирование с частотой до 100 кГц.

В высокотемпературных исследованиях ВПМ использовались неоднократно. Полный перечень таких работ приведен в [9]. Отметим, что соединение ВПМ с ячейкой Кнудсена не открыло каких-либо принципиально новых возможностей.

О ВПМ можно прочитать в книгах [7, 8, 9, 12, 13] и периодических изданиях [11].

КВАДРУПОЛЬНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Конструкция квадрупольного масс-фильтра показана на рис. II—8, а. Четыре цилиндрических электрода с радиусами r соединены попарно и находятся под потенциалом Φ_0 и $-\Phi_0$. Возникающее в пространстве между электродами электрическое поле зависит от координат x и y, но постоянно для любого сечения $z=z_0$:

$$\Phi(x, y) = \frac{\Phi_0 (x^2 - y^2)}{r_0^2}.$$

Потенциал Φ_0 состоит из двух частей — постоянной U_0 и зависящей от времени радиочастотной $V_0 \cos \omega t$:

$$\Phi_0 = U_0 + V_0 \cos \omega t. \qquad \text{(II—10)}$$

Пусть вдоль оси z в анализатор входит ион массы m с зарядом e. Под действием приложенного поля частица будет осциллировать в направлениях x и y, двигаясь с постоянной скоростью в направлении z. Принцип работы квадрупольного масс-фильтра состоит в следующем: при заданных значениях U_0, V_0 и ω ион сможет пройти анализатор насквозь и попадет на детектор только при определенном значении m/e. При других m/e он, осциллируя, столкнется со стенками и не будет зарегистрирован. Работа монополя

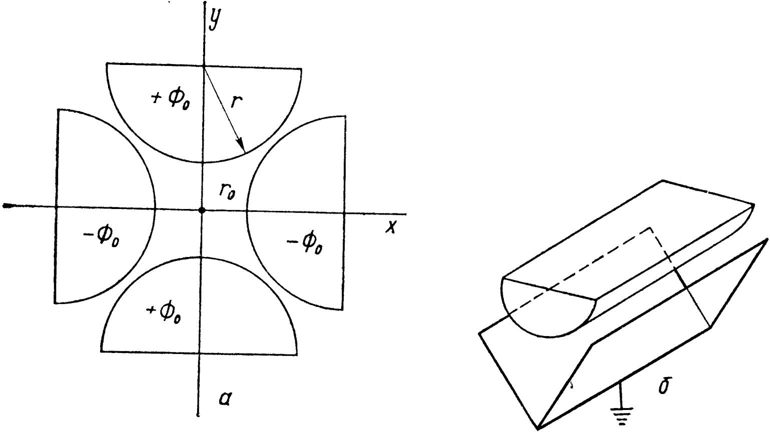


Рис. II—8. Квадрупольный (*а*) и монопольный (*б*) масс-анализаторы. Объяснение см. в тексте

(рис. II—8, б) основана на том же принципе. Для более подробного изложения нам придется сделать некоторые математические выкладки. Запишем уравнение движения иона под действием электрического поля:

$$m\ddot{x} = eE_x; \quad E_x = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)_{y,z};$$

$$m\ddot{y} = eE_y; \quad E_y = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)_{x,z}. \qquad \text{(II—11)}$$

Учитывая (II—11),

$$m\ddot{x} - \frac{2e(U_0 + V_0 \cos \omega t)\, x}{r_0^2} = 0,$$

$$m\ddot{y} + \frac{2e(U_0 + V_0 \cos \omega t)\, y}{r_0^2} = 0, \qquad \text{(II—12)}$$

$$m\ddot{z} = 0.$$

Введем параметры $A = 8eU_0/mr_0^2\omega^2$; $Q = 4eV_0/mr_0^2\omega^2$; $\xi = \omega t/2$ и перепишем выражения (II—12)

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} - (A + 2Q \cos 2\xi)\, x = 0 \text{ и т. п.} \qquad \text{(II—13)}$$

Выражение (II—13) — это дифференциальное уравнение типа Матье. Оно описывает осцилляцию частицы в направлениях x и y внутри квадрупольного анализатора. В идеальном случае решение уравнения (II—13) зависит лишь от параметров A и Q и не зависит от «угла входа» частицы в анализатор и ее начальной скорости. При различных A и Q частица может иметь конечную амплитуду колебаний вдоль осей x и y. Частицы с бесконечными амплитудами (в реальном случае — большими некоторой величины, зависящей от r_0) не попадут на детектор. На рис. II—9 приведена «диаграмма стабильности». В заштрихованной области значения A и Q обеспечивают конечные амплитуды по обеим осям x и y. Это не единственная такая область, однако именно она используется в большинстве квадрупольных анализаторов.

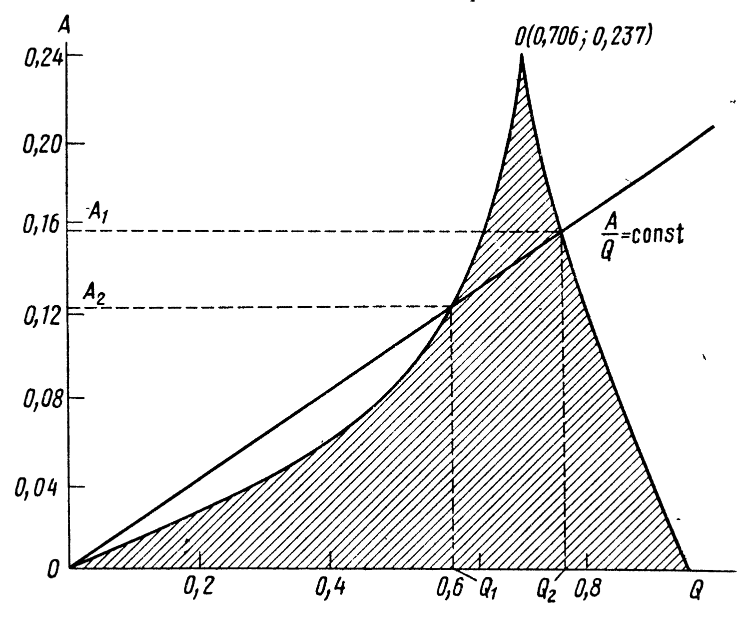


Рис. II—9. Фрагмент диаграммы стабильности для квадрупольного масс-анализатора: $A/Q=\text{const}$ — рабочая линия; точка О имеет координаты $A=0{,}237$; $Q=0{,}706$. В заштрихованной области значения A и Q обеспечивают конечную амплитуду колебания частицы по осям x и y

Будем теперь изменять: а) ω или б) U_0 и V_0 так, чтобы $\frac{U_0}{V_0}=\text{const}$. При этом отношение A/Q не меняется. Мы будем двигаться вдоль линии $A/Q=\text{const}$ (см. рис. II—9). В область стабильности попадут и, следовательно, будут зарегистрированы последовательно частицы с разными m/e, т. е. осуществится сканирование. В случае (б) получится удобная линейная шкала $\frac{m}{e}=f\left(\frac{U}{V}\right)$. Отрезок $Q_1Q_2(A_1A_2)$ (см. рис. II—9) определяет пропускную способность фильтра, или разрешение. Если мы выберем точку Q в вершине области стабильности $A=0{,}237$, $Q=0{,}706$, можно в принципе рассчитывать на бесконечное разрешение.

Для реального квадруполя характерной величиной, видимо, является время нахождения иона в анализаторе, количество осцилляций, которое он успевает совершить. Ею определяется дискриминация тяжелых ионов. При одинаковой начальной кинетической энергии тяжелые ионы будут иметь меньшую начальную скорость, успеют совершить больше осцилляций и с большей вероятностью будут задержаны масс-фильтром. Чем больше осцилляций, тем выше разрешение. Отсюда зависимость разрешения от длины анализатора и начальной кинетической энергии ионов (сравните с идеальным случаем). С улучшением разрешения чувствительность, как правило, падает.

Современный квадруполь — очень удобный прибор. Он компактен (длина 20—50 см), легок, дешев, имеет отличную чувствительность, разрешение около 1000 и диапазон масс до 1000 а. е. м. Этим объясняется широкое применение квадрупольных анализаторов в таких областях, как масс-спектральные исследования в космосе, в верхних слоях атмосферы, в практической медицине и т. п.

Значения квадруполей в высокотемпературных исследованиях проиллюстрируем на таком примере. На X Симпозиуме по исследованию материалов (США, 1978 г.) в секции «Масс-спектрометрия с ячейкой Кнудсена» из восьми представленных работ в семи были использованы статические магнитные приборы, в одной — квадруполь. Однако если взять более современное направление — «масс-спектрометрию высокого давления», то здесь измерения на квадруполе проводились во всех семи работах [14]. В традиционной методике квадруполь не имеет существенных преимуществ, но его разумно использовать при создании оригинальных высокотемпературных установок.

Квадрупольные масс-спектрометры выпускаются в различных странах (США, Япония, ФРГ, Венгрия и т. д.). В этой пятилетке предполагается начать серийный выпуск таких приборов в СССР.

О квадрупольных приборах и высокотемпературных исследованиях на них можно прочитать в работах [7, 8, 11, 15, 16].

АНАЛИЗАТОРЫ ДРУГИХ ТИПОВ

Простейший радиочастотный масс-спектрометр (динамический прибор) — это три линзы, находящиеся под одним потенциалом, причем на среднюю линзу подается переменное радиочастотное напряжение (рис. II—10). Пучок ионов, пройдя ускоряющее напряжение, движется от первой линзы к третьей. Ясно, что при определенной скорости ион получит дополнительное ускорение на участках I и II, при других скоростях — будет задержан. Все зависит от знака $V_{р.ч}$ в определенный момент времени. Поскольку скорость иона есть функция m/e, происходит разделение по массовым числам [7, 8, 9].

Масс-спектрометр ион-циклотронного резонанса (ИЦР) схематически изображен на рис. II—11. Ионы движутся из ионного источника через область дрейфа в резонансную полость под действием постоянного магнитного B и электрического E_0 полей, направленных перпендикулярно друг к другу (см. рис. II—11). Траектория движения — циклоида, т. е. суперпозиция равномерного прямолинейного движения со скоростью $v=E/B$ и движения по окружности с угловой скоростью $\omega_ц=eB/m$. В резонансной полости ионный пучок попадает под действие поляризованного радиочастотного поля (частота ν_c). При равенстве

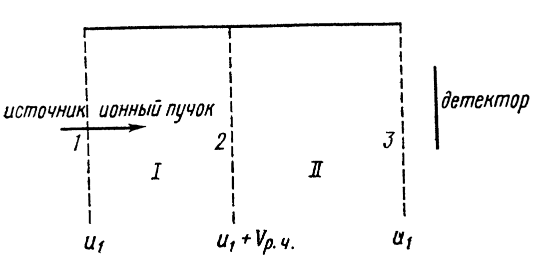


Рис. II—10. Схема радиочастотного масс-анализатора: *1, 2, 3* — линзы, u_1 — постоянное напряжение, $V_{р.ч.}$ — радиочастотное напряжение. Объяснение см. в тексте

$$\frac{\omega_ц}{2\pi}=\nu_c$$

наступает резонанс, происходит поглощение энергии поля ионами. При этом во внешней цепи, куда включены верхняя и нижняя пластины резонансной полости, возникает электрический сигнал. Для измерения сигнала служит пороговый генератор. При постоянной

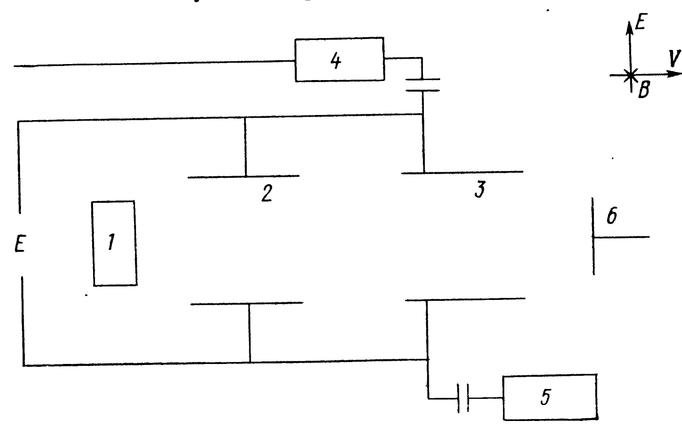


Рис. II—11. Схема масс-спектрометра ИЦР: *1* — источник ионов, *2* — область дрейфа, *3* — резонансная полость, *4* — облучающий генератор, *5* — пороговый генератор, *6* — коллектор для измерения полного ионного тока. Области *1, 2, 3* находятся между полюсами электромагнита

ν_c, сканируя по B, можно достичь резонанса последовательно по различным m/e.

В масс-спектрометре ИЦР отсутствует ускоряющее напряжение. Длина пути иона достигает ~ 1 м, время пребывания ионов в приборе $\sim 5\cdot 10^{-3}$ с. Рабочее давление исследуемого вещества составляет 10^{-2}—10^{-4} Па. Все это создает благоприятные условия для исследования ион-молекулярных реакций [17].

В циклоидально-фокусирующем масс-спектрометре заряженные частицы движутся под действием однородного перпендикулярного электростатического E и магнитного B полей. Параметры циклоидальной траектории зависят от m/e [9]. **Масс-синхрометр**— это времяпролетный анализатор с перпендикулярным однородным магнитным полем B. Ионы имеют круговые траектории. Поскольку время одного оборота $t=\frac{2\pi r}{v}$ и $r=\frac{mv}{eB}$, получаем $t=\frac{2\pi m}{Be}$, т. е. зависимость времени движения от m/e. На масс-синхрометре можно провести исключительно точные определения масс, но он сложен в обращении [7, 8].

Все эти анализаторы не используются в высокотемпературных термодинамических исследованиях. Приборы ИЦР, однако, в последние годы широко применяются в смежных областях.

МЕТОДЫ ИОНИЗАЦИИ И ИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ

Хороший ионный источник для масс-спектрометра должен давать на выходе стабильный ионный ток 10^{-10}—10^{-19} А. Образовавшийся ионный пучок должен иметь как можно меньший разброс по энергиям. Вероятность попадания в анализатор у ионов разных масс должна быть одинаковой (отсутствие масс-дискриминации в источнике). Нужно по возможности избегать «фоновых ионов», т. е. одновременной ионизации посторонних молекул. Наконец, при исследовании сложных молекул, как органических, так и неорганических, желательно, чтобы ионизация была «мягкой», т. е. не сопровождалась диссоциацией, иначе по мелким ионам-осколкам трудно будет судить об исходной нейтральной молекуле. Таковы основные требования к современному ионному источнику. Вряд ли они выполнимы в одинаковой степени, но их имеют в виду при разработке новых принципов ионизации. Всего в масс-спектрометрии на сегодняшний день можно насчитать до десяти способов получения ионов.

Высокотемпературная масс-спектрометрия использует ионизацию электронным ударом, а также фото- и поверхностную ионизацию. Об этом подробно написано в главах III и VI. Если рассмотреть более широкую область — масс-спектральные исследования неорганических соединений, то следует отметить еще полевую десорбцию как метод исследования кинетических процессов на поверхности (рост кристаллов, коррозия, катализ), быстрый локальный нагрев с ионизацией (плазменно-десорбционный метод, лазер, работающий в импульсном режиме) и масс-спектрометрию вторичных ионов. Настоящий раздел не претендует на исчерпывающее описание существующих методов ионизации. Мы начнем

с краткого изложения основ трех методов, непосредственно используемых в высокотемпературной масс-спектрометрии. Затем упор будет сделан на сравнительно более новые разработки, сведения о которых не так легко найти в литературе на русском языке. Там, где это возможно, мы выбирали примеры, связанные с исследованием неорганических соединений.

Электронный удар. При исследовании газообразных веществ и паров самым распространенным до сих пор является источник с электронным ударом. При столкновении нейтральных молекул A с электронами (U электронов $=0$—100 эВ) могут происходить разнообразные процессы ионизации с образованием положительных, отрицательных и многозарядных ионов. Подробно этот метод ионизации будет рассмотрен в главе «Высокотемпературная масс-спектрометрия». Здесь мы лишь коротко остановимся на стандартном ионном источнике, использующем электронный удар (рис. II—12). Ионный ток, возникающий в источнике, определяется соотношением

$$i=\beta n_0 Q S i_e, \qquad \text{(II—14)}$$

где i, i_e — ионный и электронный токи соответственно; Q — сечение ионизации; S — длина пути электрона в ионизационной камере; n_0 — плотность газа в ионизационной камере; β — эффективность вытягивания ионов.

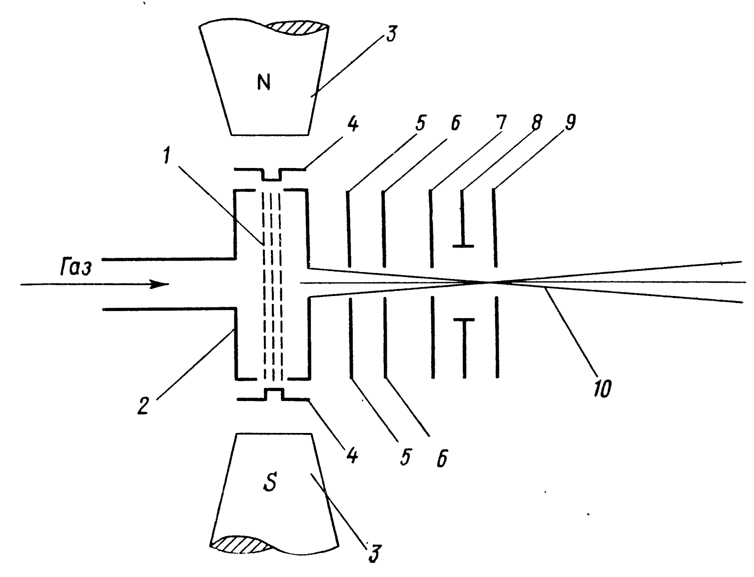


Рис. II—12. Ионный источник с электронным ударом: *1* — пучок электронов, *2* — анод (ионизационная камера), *3* — магнит продольной фокусировки электронного пучка, *4* — катод и коллектор электронов, *5* — вытягивающая линза, *6* — фокусирующая линза, *7* — коллимирующая линза, *8* — отклоняющий конденсатор, *9* — выходная щель, *10* — пучок ионов

Типичные значения $i_e=10^{-3}$ А, $n_0=2{,}5\times10^{16}$ молекул/см^3, $\beta=$ $=2$—100% (определяется свойствами молекул и геометрией источника) приводят к ионным токам на выходе источника $i_i\approx$ $\approx10^{-10}$ А. Чувствительность источника позволяет исследовать газообразные образцы, содержащие до 10^5—10^7 молекул. Ионизация электронным ударом дает большой процент диссоциативных ионов, т. е., например, при ионизации молекул АВ образуются ион-осколки A^+ и нейтральные фрагменты В:

$$AB+\bar{e}\rightarrow A^+ + B + 2\bar{e}.$$

Это обстоятельство затрудняет применение метода электронного удара при исследовании многоатомных молекул.

Фотоионизация. Заменив поток электронов потоком фотонов, мы получим источник с фотонным ударом (рис. II—13). Процесс фотоионизации описывается уравнениями

$$A+h\nu\rightarrow A^+ + e;\quad AB+h\nu\rightarrow AB^*\rightarrow A^+ + B+\bar{e};$$
$$AB+h\nu\rightarrow AB^+ + \bar{e}\ \text{и т. п.} \qquad \text{(II—15)}$$

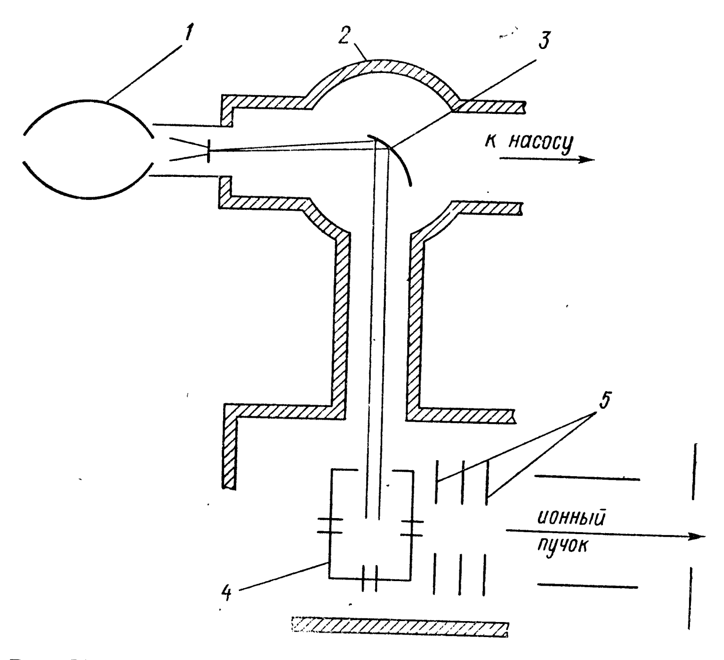


Рис. II—13. Схема источника с фотоионизацией: *1* — источник света — разрядная лампа, *2* — вакуумный монохроматор, *3* — дифракционная решетка, *4* — ионизационная камера, *5* — линзы ионного источника

Фотоионизация может приводить к образованию как положительных, так и отрицательных ионов. Для ионизации используются пучки фотонов с $\lambda=124{,}0$—77,5 нм (7—16 эВ). Основными дета-

лями фотоионизационного источника являются: источник света (как правило, разрядная лампа) *1*, заполненная благородным газом или водородом, вакуумный монохроматор *2* с вогнутой дифракционной решеткой, служащий для получения пучка фотонов с малым разбросом по энергиям, ионизационная камера *4* и система линз, формирующая ионный пучок *5*. Система линз не отличается от той, которая используется в источниках с электронным ударом.

Источник дает на выходе ионный ток на 2—3 порядка ниже, чем при электронном ударе (более низкие сечения ионизации при фотонном ударе, меньшая интенсивность фотонного пучка по сравнению с электронным в формуле II—14).

Фотонный удар используется для исследования кривых эффективности ионизации. Этому способствует возможность получения моноэнергетических пучков фотонов и более простая форма порогового закона при фотонном ударе по сравнению с электронным (см. главу III). Развитие работ по фотоионизации привело к появлению двух новейших методов исследования — фотоотрыва и фотоэлектронной спектроскопии [18].

Термическая (поверхностная) ионизация. При испарении с нагретой поверхности атом или молекула могут переходить в газовую фазу в виде ионов, причем количество ионов и нейтралов определяется соотношениями

$$\frac{n^+}{n_0} = \frac{A_1 \exp(\varphi - E_I)}{kT}, \qquad \text{(II—16)}$$

$$\frac{n^-}{n_0} = \frac{A_2 \exp(EA - \varphi)}{kT}, \qquad \text{(II—17)}$$

где n^+, n^-, n_0 — количество положительных ионов, отрицательных ионов, нейтралов соответственно; A_1, A_2 — константы; φ — работа выхода поверхности; E_I, EA — потенциал ионизации и сродство к электрону соответственно.

В некоторых случаях происходит почти 100%-ная ионизация (например, атомы некоторых щелочных металлов на никелевой поверхности). Метод обладает высокой чувствительностью — удается исследовать образцы, содержащие до 10^8 атомов. Температуры поверхностей при ионизации составляют 700—3000 К. В качестве материала эмиттера для получения положительных ионов используются W, Re, Ta, Pt, для получения отрицательных ионов — торированный вольфрам W(Th), W, ThO_2 [19].

Источник с поверхностной ионизацией позволяет изучать как твердые, так и газообразные вещества. В первом случае исследуемый образец наносится на поверхность, во втором — направляется на поверхность в виде газового пучка. Важная особенность поверхностной ионизации — высокая избирательность. На поверхности с заданной работой выхода могут быть ионизированы лишь вещества с определенными, близкими значениями потенциала ионизации E_I (для отрицательных ионов — с близкими значениями EA, см. формулу II—17). Источник с термической ионизацией на открытой поверхности использовался еще Демпстером в 1918 г. В последние годы в высокотемпературной масс-спектрометрии успешно применяют источник с термической ионизацией внутри эффузионной ячейки (см. главу VI).

Искровая и лазерная ионизация. В аналитической химии для количественного элементного анализа широкое применение находят масс-спектрометры с искровой и лазерной ионизацией. Первый искровой источник был предложен еще в 30-х гг. Демпстером. В искровом источнике испарение и ионизация исследуемого образца происходят за счет искрового разряда, зажигающегося между электродами с разностью потенциалов от 3—5 до 25 кВ. В качестве одного или обоих электродов используют сам образец. Схема простейшего искрового источника приведена на рис. II—14.

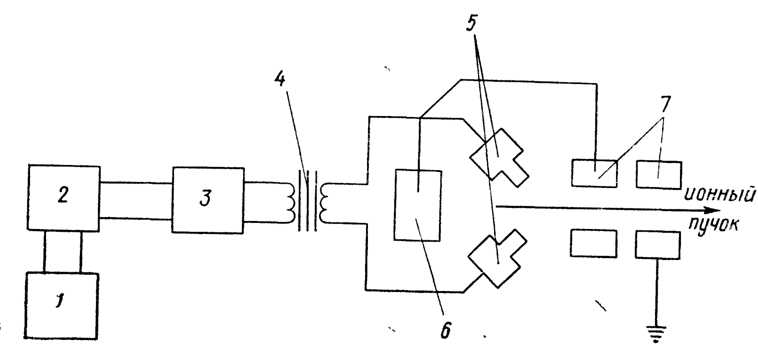


Рис. II—14. Схема искрового источника ионов: *1* — генератор прямоугольных импульсов, *2* — генератор высокой частоты, *3* — усилитель мощности, *4* — высоковольтный трансформатор, *5* — электроды, *6* — экран, *7* — коллимирующие щели

Электроды закреплены в изоляторах и соединены со вторичной обмоткой высоковольтного трансформатора, на первичную обмотку которого через усилитель мощности подается напряжение от генератора высокой частоты. Ионы, образующиеся в результате пробоя вакуумного промежутка, ускоряются напряжением 15—25 кВ и через коллимирующие щели попадают в аналитическую часть прибора [9]. Поскольку энергия искрового разряда высока, происходит полная диссоциация, в основном образуются атомные ионы. Вероятность образования многозарядных ионов падает с увеличением заряда. Практически наблюдаются ионы с зарядом до +6.

Анализ на искровом масс-спектрометре позволяет определять примесь с относительным содержанием до 10^{-6}—10^{-7} ат. %. Абсолютная чувствительность дает возможность фиксировать примесь в количестве 10^{-11}—10^{-12} г.

Основная проблема искровой аналитической масс-спектрометрии состоит в том, что вероятность образования ионов (иначе — «эффективность использования ионов» [9]) для различных элементов неодинакова. В результате относительное содержание элемен-

та, рассчитанное на основании масс-спектра, отличается от истинного относительного содержания элемента в образце. Наблюдаемое отклонение описывается с помощью коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ). Для большинства элементов значения КОЧ различаются в 3—10 раз, а для щелочных металлов, где вероятность ионизации высока, отличие достигает двух порядков. Величины КОЧ определяются как свойствами элемента, так и свойствами исследуемого твердого образца и характеристиками искрового разряда.

В настоящее время в нескольких лабораториях СССР и за рубежом предпринимаются усилия для разработки «безэталонного метода твердотельного анализа», т. е. подбираются условия, в которых КОЧ для различных элементов будут одинаковыми.

Ионы, образованные в искровом источнике, имеют значительный разброс по кинетическим энергиям (до 3—5 кэВ). Вследствие этого искровые источники используются только на приборах с двойной фокусировкой, так как на этих приборах имеется возможность уменьшить хроматическую аберрацию (см. с. 30).

При анализе твердотельных образцов искровой разряд может быть заменен импульсным лазерным нагревом. В ряде работ [20] отмечалось, что лазерный источник имеет преимущества перед искровым, поскольку дает возможность проводить анализ при КОЧ, близких к единице (т. е. одинаковых для всех элементов). Подробнее о применении источников с лазерной ионизацией для аналитических целей см. в работе [9].

При исследовании сложных органических молекул, высокомолекулярных соединений, биологических объектов первая задача масс-спектрометрии часто состоит в определении молекулярного веса. В этом случае диссоциативная ионизация служит серьезным препятствием. Поэтому в настоящее время разработаны «мягкие» методы ионизации, приводящие в основном к образованию молекулярных M^+ и квазимолекулярных ионов $(M+n)^+$ ($M=m$, массе молекулы), по которым можно сразу определить молекулярный вес образца.

Химическая ионизация. При химической ионизации образование ионов происходит за счет ион-молекулярных газовых реакций. Метод хорош в тех случаях, когда исследуемое вещество А — газ. В ионизационную камеру вместе с А напускают «газ-реагент» R, причем давление R — около 150 Па, давление А — $1{,}5\cdot10^{-3}$ Па. Первоначально производится ионизация R электронным ударом, затем протекают ион-молекулярные реакции вида

$$R^+ + A \rightarrow A^+ + R.$$

Типичные константы скорости — 10^{-9} мл/мол·с при температурах ионизационной камеры 423К. Большая часть образующихся ионов — молекулярные и «квазимолекулярные». На выходе ионного источника удается получить ионные токи A^+ в 3—5 раз более высокие, чем при электронном ударе [21]. Высокое давление в ионизационной камере требует, конечно, особой дифференциальной откачки масс-спектрометра.

Химическая ионизация применяется при исследовании газообразных органических соединений. Получаемые масс-спектры существенно зависят от используемого газа-реагента R (табл. II—1). Типичные газы-реагенты — CH_4, D_2O, NO, NH_3, $Ar+H_2O$ и т. п. Табл. II—1 позволяет также судить об увеличении содержания молекулярных и квазимолекулярных ионов при переходе от электронного удара к химической ионизации.

Таблица II-1

Сравнение масс-спектров, полученных методом химической ионизации (ХИ) и электронного удара (ЭУ) для ди-n-пентиламина (М=157) [22]

$M = m/e$	ЭУ	ХИ ($Ar + H_2O$)	ХИ (D_2O)
158 $(M+H)^+$	—	93	100
157	8	5	—
156	2	20	—
142	0,8	4	—
128	2	1,5	—
114	2	3	—
100	100	100	—
71	6	6	—
70	8	2,5	—
58	2	10	—
57	4	6	—
56	6	5	—
44	80	50	—
43	36	8	—
30	30	55	—

Полевая ионизация — это образование ионов в сильном электрическом поле ($\sim10^8$ В/см) за счет квантовомеханического туннельного эффекта. Для того чтобы получить представление о механизме процесса, рассмотрим рис. II—15 и II—16. Рис. II—15, а, б дает качественную картину идеального случая полевой ионизации, например ионизации атомарного водорода вблизи идеально чистой поверхности вольфрама. На рис. II—15, а приведена кривая потенциальной энергии электрона как функция расстояния r от поверхности. Атом водорода помещен на расстоянии $r=d$. При $r<0$ электрон находится в металле. Его максимальная потенциальная энергия соответствует уровню Ферми. Рис. II—15, б описывает ту же систему в присутствии сильного внешнего поля E. Существует некоторое критическое расстояние x_c от поверхности, где, если использовать грубое приближение, выполняется условие

$$Eex_c \approx E_I - \varphi,$$

т. е. потенциальная энергия электрона в атоме совпадает с энергией на уровне Ферми. В точке x_c резко возрастает вероятность туннелирования электрона из молекулы на поверхность. Для $E_I=10$ эВ, $\varphi=5$ эВ в поле напряженностью 10^8 В/см x_c приблизительно равно 7 А. Атомы водорода, оказавшиеся на этом расстоянии, будут ионизированы полем [1].

[1] Более строгое приближение дает $Eex_c = E_I - \varphi - e^2/4x_c + (E_{pa} - E_{pi})$, где $e^2/4x_c$ — потенциал изображения; E_{pa}, E_{pi} — энергии поляризации атома и иона соответственно.

Если расстояние x_c составляет 0,1—0,2 нм, т. е. атом находится в адсорбционном слое, на поверхности, говорят о **явлении полевой десорбции.** Сравнить явления полевой ионизации и полевой десорбции можно с помощью диаграмм потенциальной

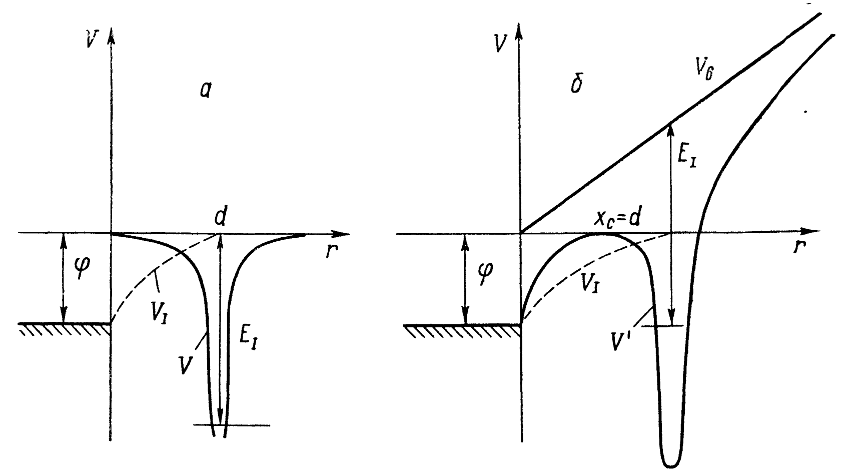


Рис. II—15. Потенциал электрона (V) вблизи металлической поверхности. На расстоянии d от поверхности находится атом Н: *а* — в отсутствии поля; *б* — в присутствии поля. φ — работа выхода поверхности; E_I — потенциал ионизации водорода; V_b — потенциал внешнего поля; x_c — критическое расстояние. Кривая V' на рис. *б* есть сумма V_I, V_b и V на рис. *а*

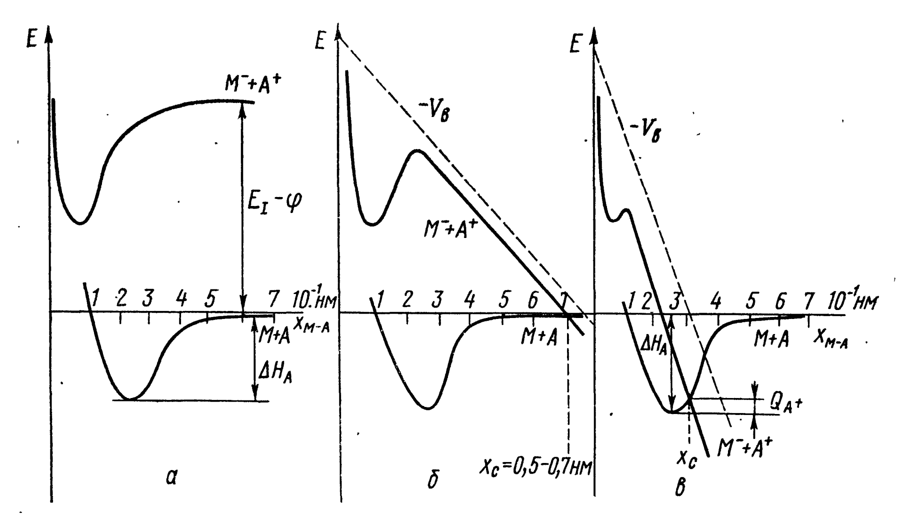


Рис. II—16. Кривые потенциальной энергии для нейтральной и ионной адсорбции: *а* — в отсутствии поля; *б* — в присутствии внешнего поля $\sim 10^8$ В/см; *в* — в присутствии внешнего поля $\sim 10^{10}$ В/см. E_1 — потенциал ионизации A, φ — работа выхода M, V_b — потенциал внешнего поля; ΔH_A — энтальпия десорбции A, Q_{A+} — энергия активации десорбции A^+, x_c — критическое расстояние $M—A$

энергии системы М (поверхность) — А (атом) (рис. II—16, а, б, в). В отсутствие поля атом А как в адсорбированном, так и в свободном состоянии устойчивее иона A^+. При наличии поля (10^8 В/см) (рис. II—16, б), начиная с расстояния x_c, состояние M^-+A^+ становится более устойчивым. На расстоянии x_c и М и А уже не связаны друг с другом адсорбционным взаимодействием, т. е. мы имеем дело с полевой ионизацией. В более сильном поле (10^{10} В/см) (рис. II—16, в) расстояние x_c соответствует связывающей части потенциальной кривой М—А, т. е. происходит процесс в адсорбционном слое, приводящий к образованию ионов. Мы употребляем осторожное выражение «процесс, приводящий к образованию ионов», поскольку в зависимости от условий предполагается наличие по крайней мере трех различных механизмов полевой десорбции.

Согласно первому механизму ионы существуют в адсорбционном слое и в отсутствие поля; приложение поля лишь снижает энергию активации ионной десорбции. Второй механизм предполагает ионизацию полем в адсорбционном слое и затем десорбцию в виде ионов. Наконец, третий механизм (рис. II—16, в) соответствует ситуации, когда ионизация и десорбция происходят одновременно [23, 24].

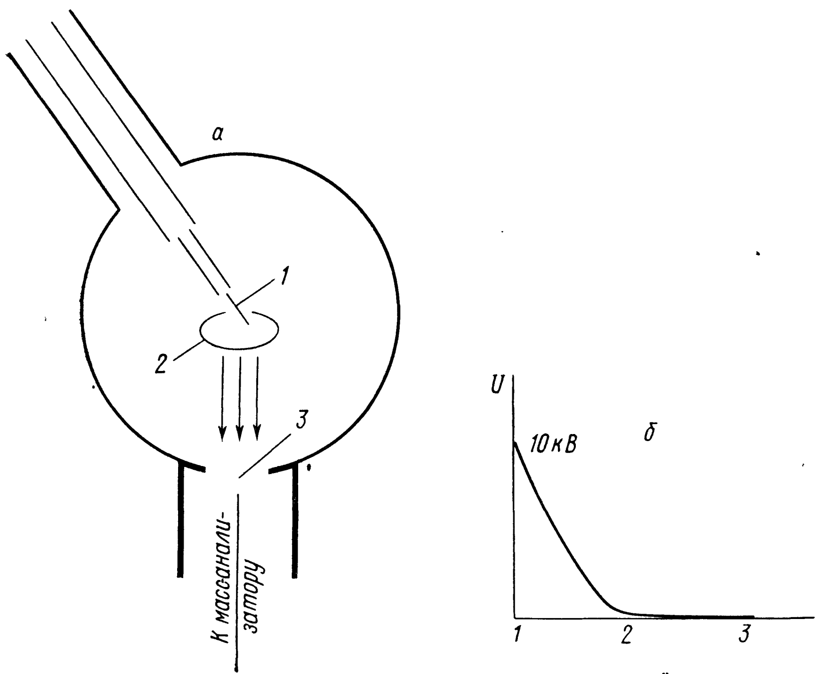
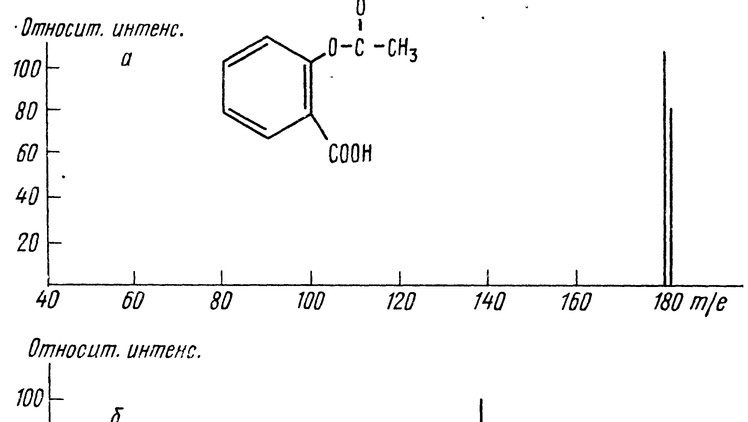


Рис. II—17. Схема простейшего источника полевой ионизации (*а*) и распределение потенциалов в источнике (*б*): *1* — эмиттер, *2* — катод, *3* — выходная щель

Схема простейшего ионного источника с полевой ионизацией приведена на рис. II—17. Главная деталь ионного источника полевой ионизации и десорбции — эмиттер, около которого создается поле высокой напряженности. Обычно он представляет собой иглу или лезвие.

Полевая ионизация и полевая десорбция могут происходить при низких температурах эмиттера вплоть до 4 К и не сопровождаться диссоциацией. В результате образуются в основном молекулярные и квазимолекулярные ионы (рис. II—18). Это об-



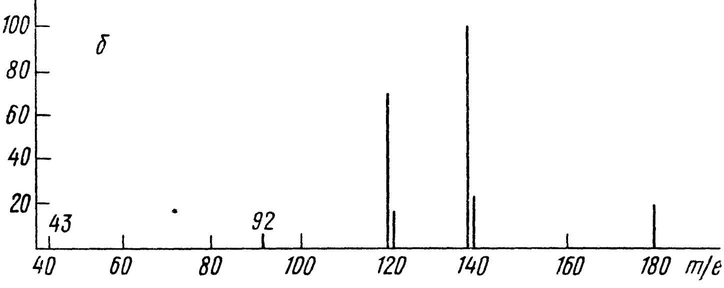


Рис. II—18. Масс-спектр ацетилсалициловой кислоты: *а* — полевая десорбция (вольфрамовый эмиттер), *б* — электронный удар (энергия ионизирующих электронов — 12 эВ)

стоятельство обусловливает широкое применение полевой десорбции как метода микроанализа труднолетучих высокомолекулярных соединений и биологических объектов.

В последние десять лет появились интересные работы по изучению неорганических соединений методом полевой десорбции, в частности явлений коррозии, роста кристаллов, катализа, кинетики испарения [24].

Интересная возможность проводить кинетические исследования открывается при использовании для ионизации импульсной полевой десорбции.

В качестве примера рассмотрим работу Д. Л. Коука, Ш. Абенда и И. Х. Блока [26], где изучался процесс полимеризации

серы в адсорбционном слое на металлической поверхности. Поток газообразной серы S_2 направлялся на поверхность эмиттера, где образовывался адсорбционный слой (физическая адсорбция), в котором происходила реакция последовательной ассоциации

$$S_2+S_x \rightarrow S_{x+2} \ (x=2,\ 3\ \ldots).$$

Адсорбционный слой удалялся и ионизировался импульсом высокого напряжения (полевая десорбция). Полученный ионный пучок анализировался на масс-спектрометре. Уменьшая частоту импульсов, т. е. увеличивая время реакции на поверхности, авторы наблюдали сначала ионы S_2^+ и S_4^+, затем S_5^+, S_6^+, S_7^+, и, наконец, S_8^+. Тому, кто заинтересуется проблемами полевой ионизации и десорбции, можно порекомендовать книги ведущего специалиста в этой области Г. Д. Беккея [23, 27], а на русском языке — книгу Е. Н. Короля и В. В. Лобанова «Физические основы полевой масс-спектрометрии» [28].

Дополнительные трудности при определении молекулярного веса появляются в том случае, когда исследуемое вещество А доступно только в конденсированном состоянии. Здесь приходится избегать диссоциации как бы дважды — при переводе вещества в газовую фазу и при ионизации. Один из возможных путей решения задачи состоит в быстром локальном нагреве образца, настолько быстром, чтобы подаваемая энергия не успевала перераспределяться по колебательным степеням свободы. В радиохимическом методе (**плазма-десорбционном** [29, 30]) такой нагрев проводится с помощью источника радиоактивности Cf-252. Твердый образец А кладут на никелевый экран толщиной 10^{-3} мм, позади которого находится Cf-252. Используются источники с интенсивностью $5\cdot10^3$ распадов/с. В результате удается развить температуру до 10 000 К на участке с радиусом 40 Å за время 10^{-12} с. Одновременно происходит испарение вещества и ионизация.

Затем с помощью системы линз формируется ионный пучок, который анализируется на времяпролетном масс-спектрометре (поскольку необходима высокая скорость регистрации масс-спектра). С помощью радиохимического метода впервые наблюдались квазимолекулярные ионы для некоторых природных высокомолекулярных соединений. Интересный результат получен для простого неорганического соединения Sm_2O_3. При радиохимической ионизации обнаружены кластерные ионы вплоть до $Sm_7O_{10}^+$, $Sm_9O_{13}^+$ [30]. Другой метод быстрого локального нагрева с ионизацией — лазер, работающий в импульсном режиме. В работах Бана и Нокса [31] и Нокса [32] изучены твердые образцы сурьмы, теллура и селена. В случае селена [32] были обнаружены ионы Se_m^+ ($m=1—10$), причем преобладал ион Se_5^+. Продолжительность лазерного импульса составляла сотни микросекунд.

Остановимся подробнее на двух новых методах ионизации, которые пока не нашли широкого применения.

Электродинамическая ионизация (ЭИ) — это метод, позволяющий получать заряженные частицы непосредственно из жидкой фазы. Ионизация происходит при взаимодействии сильного электростатического поля с менисковой поверхностью жидкости на конце капиллярной трубки (рис. II—19). Жидкий (или растворенный) образец с малой добавкой ионной соли (NaI и т. п.) помещается в капиллярную трубку, к системе прикладываются соответствующие потенциалы. ЭИ — «мягкий» метод, не требующий нагревания исследуемого образца. В основном получаются «квазимолекулярные» кластеры типа $(M+Na)^+$ (M — молекулярная масса образца) [33].

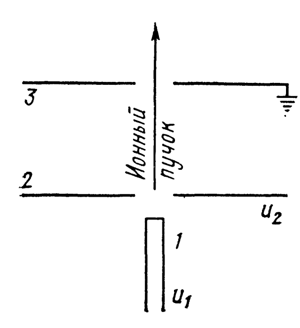


Рис. II—19. Ионный источник с электродинамической ионизацией: *1* — капиллярная трубка с жидким образцом, *2*, *3* — линзы; u_1=10 кВ, u_2=—1,5 кВ. Линза *3* находится под потенциалом земли

В источник атмосферного давления образец подается в смеси с газом-носителем (N_2, N_2+O_2; $p=10^5$ Па). Ионизация инициируется либо радиоактивным источником, либо коронным разрядом. Затем идут ион-молекулярные реакции. Метод предназначен для изучения биологических объектов [34]. Среди развивающихся методов ионизации отметим еще вторичную ион-ионную эмиссию (SIMS) и ионизацию под действием быстрых атомов (FAB). Информацию о них можно получить, например, в обзоре [35].

РЕГИСТРАЦИЯ ИОННЫХ ТОКОВ

Схема регистрации — наименее специфический узел масс-спектрометра, поэтому ограничимся краткими замечаниями. Обычно используют один из трех детекторов: фотопластинку, электрометр или электронный умножитель. Достоинства фотопластинки — возможность одновременно регистрировать ионные токи с различными m/e. Чувствительность при больших экспозициях составляет здесь 10^{-18} А.

При регистрации ионных токов методом электрического заряда пучок ионов направляется на коллектор, соединенный с землей через сопротивление $R=10^{10}—10^{12}$ Ом. Измеряемой величиной является падение напряжения на R (поэтому иногда говорят об «ионном токе, измеренном в вольтах»). Потенциал $U_1=$ $=-(100В—300В)$ препятствует выбиванию вторичных электронов с коллектора.

На рис. II—20 приведена блок-схема измерения ионного тока методом электрического заряда с помощью электрометрического усилителя. Чувствительность подобной схемы достигает $\sim 10^{-15}$ А. При измерениях методом электрического заряда перед коллектором может быть установлен электронный умножитель (рис. II—21), в котором ионный пучок, попадающий на первый динод, «выбивает» вторичные электроны, которые затем ускоряются (100—200 В) и в свою очередь выбивают электроны со второго динода и т. д. При выбивании электронов происходит умножение — одна падающая частица приводит к образованию нескольких вторичных. Отношение числа выбитых частиц к числу

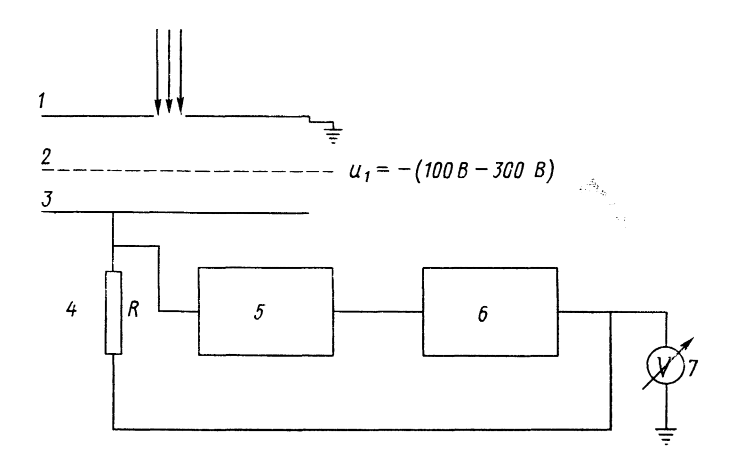


Рис. II—20. Регистрация ионных токов с помощью электрометрического усилителя: *1* — входные щели, *2* — антидинатронный электрод, *3* — коллектор, *4* — сопротивление R — $10^{10}—10^{12}$ Ом, *5* — электрический усилитель, *6* — усилитель обратной связи, *7* — вольтметр

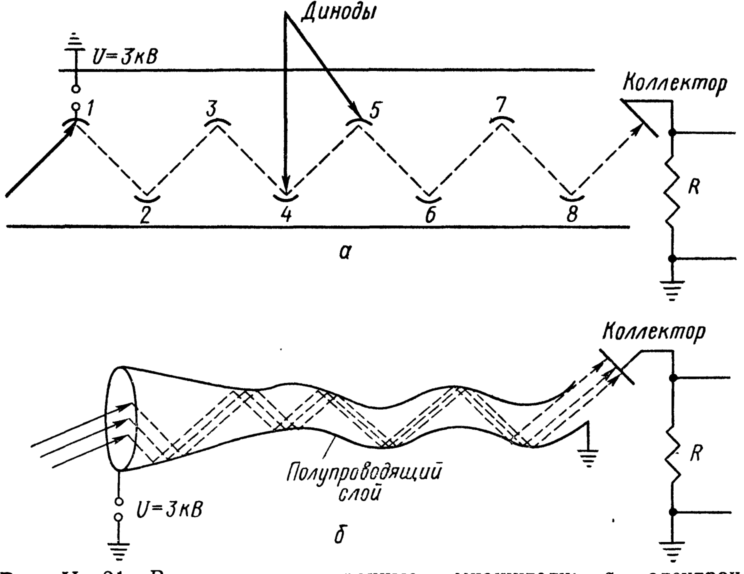


Рис. II—21. Вторичные электронные умножители: *а* — электронный умножитель с восемью динодами; *б* — канальный умножитель

падающих — коэффициент вторичной электронной эмиссии (γ_e). Если эмиссия вызвана ионным ударом, говорят о коэффициенте γ_i. Результирующий коэффициент умножения для n динодов с одинаковым γ_e:

$$\eta=\gamma_e^{n-1}\cdot\gamma_i.$$

На практике легко достижимы $\gamma_e=\gamma_i=4$ и для 10 динодов:

$$\eta=4^{10}\sim 10^6.$$

Обычно используют систему из 10—15 динодов. В качестве материала для изготовления динодов применяются некоторые сплавы серебра, меди, бериллия, магния и т. д. Дискриминация по массам при регистрации на умножителе связана с тем, что при столкновении ионов разной массы с первым динодом может образоваться разное количество электронов. Большие массы, как правило, регистрируются хуже. Электронный умножитель позволяет измерять ионные токи до 10^{-20} А (фактически, речь уже идет об отдельных ионах). В канальных умножителях (см. рис. II—21, б) процесс усиления электронного пучка происходит на внутренней стенке канала, покрытой непрерывным полупроводящим слоем, вдоль которого распределяется напряжение. Понятие о дискретном числе динодов здесь неприменимо. Можно говорить лишь о среднем числе актов умножения по длине канала.

Литература

1. Thomson J. J. — Phil. Mag., 1907, vol. 13, p. 562—72.
2. Dempster A. J. — Phys. Rev., 1918, vol. 11, p. 316—324.
3. Aston F. W. — Phil. Mag., 1919, vol. 38, p. 707—715.
4. Procedure for Calibrating gas analyzers of the mass spectrometer Type. — J. Vac. Sci. Technol., 1972, vol. 9, p. 1260—1274.
5. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л., 1976.
6. Шеховцов Н. А. Магнитные масс-спектрометры. М., 1971.
7. Mass spectrometry / Ed. C. A. Mc Dowell. N. Y., 1963.
8. Reed R. J. Mass spectrometry. N. Y., 1965.
9. Сысоев А. А., Чупахин М. С. Введение в масс-спектрометрию. М., 1977.
10. Stein R. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1974, vol. 14, p. 205—25.
11. Dynamic Mass Spectrometry / Ed. D. Price, J. F. J. Jodd. London, N. Y., Rheine, 1976, vol. 4.
12. Time of flight mass spectrometry / Ed. D. Price, J. E. Williams. Oxford, 1969.
13. Mass Spectrometry / Ed. A. Maccol. London, 1975.
14. 10th Materials research symposium on characterization high temperature vapors and gases, NBS Special Publication N 561 / Ed. J. Hastie. N. Y., 1979.
15. Quadrupole Mass Spectrometry and its applications / Ed. P. H. Dowsin. Amsterdam, 1975.
16. Слободенюк Г. М. Квадрупольные масс-спектрометры. М., 1974.
17. Леман Т., Берш М. Спектрометрия ионного циклотронного резонанса. М., 1980.
18. Janousek B. K., Brauman J. — In: Gas Phase Ion Chemistry / Ed. M. J. Bowers. N. Y., 1979, p. 53—88.
19. Зандберг Э. Я., Ионов А. И. Поверхностная ионизация. М., 1969.
20. Быковский Ю. А., Журавлев Г. И., Белоусов В. И. и др. — Заводская лаб., 1978, т. 44, с. 701—705.
21. Jennings K. R. — In: Gas Phase Ion Chemistry / Ed. M. J. Bowers. N. Y., 1979, p. 124—154.
22. Hunt D. F. — Adv. Mass Spectrom., 1974, vol. 6, p. 517.
23. Beckey H. D. Field Ionization mass spectrometry. Berlin, 1971.
24. Cocke D. L., Block J. H. — Surface Science, 1978, vol. 70, p. 363—391.
25. Schulten H. R., Beckey H. D. — Adv. Mass Spectrom., 1974, vol. 6, p. 499—504.
26. Cocke D. L., Abend G., Block J. H. — Int. J. Chem. Kinet., 1977, vol. 9, p. 157—67.
27. Beckey H. D. Principles of Field Ionization and Field desorption mass spectrometry. London, 1977.
28. Король Е. Н., Лобанов В. В. и др. Физические основы полевой масс-спектрометрии. Киев, 1978.
29. Gole J. L. — Ann. Rew. Phys. Chem., 1976, vol. 27, p. 525—551.
30. Macfarlane R. D., Jorgerson F. F. — Science, 1976, vol. 191, p. 920—925.
31. Ban V. S., Knox B. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 524—526.
32. Knox B. E. — Mat. Res. Bull, 1968, vol. 3, p. 329—336.
33. Simons D. S., Colby B. N., Evans C. A. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1974, vol. 15, p. 291—302.
34. Carrol D. L., Dzidic J., Horing F. S., Stillwell R. N. — Appl. Spectrosc. Rev., 1981, vol. 16, p. 337—406.
35. Hunt D. F. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1982, vol. 45, p. 111—123.

Глава III

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

К началу пятидесятых годов в литературе накопилось достаточно сведений о том, что пары неорганических соединений имеют сложный молекулярный состав. Для определения молекулярных форм компонентов пара неорганических соединений и их относительного содержания был использован наиболее прямой и удобный метод — масс-спектральный анализ [1].

Типичная схема эксперимента сводится к следующему (рис. III—1). Исследуемое соединение (А) помещается в эффузионную камеру Кнудсена и нагревается до температуры T. При этом давление насыщенного пара соединения А должно лежать в интервале 10^7—10^2 Па. Молекулярный пучок, истекающий из эффузионного отверстия, проходит систему коллимирующих щелей и поступает в область ионизации, где пересекается с потоком ионизирующих частиц. Образовавшиеся ионы вытягиваются из области ионизации, фокусируются, ускоряются и поступают в масс-анализатор.

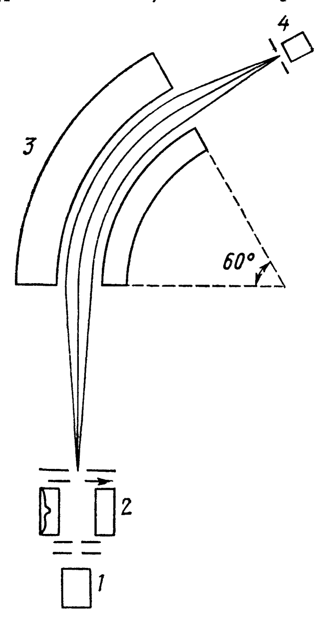


Рис. III—1. Схема высокотемпературного масс-спектрального эксперимента: 1 — эффузионная ячейка, 2 — ионизационная коробочка, 3 — масс-анализатор, 4 — приемное устройство

После прохождения масс-анализатора ионы разделяются по отношению массы к заряду (m/e), попадают на коллектор, где проводится измерение интенсивности ионных токов для различных массовых чисел m/e (линии масс-спектра). В высокотемпературных исследованиях изучается зависимость масс-спектра от состава образца в эффузионной ячейке, температуры ячейки, энергии ионизирующих электронов. Измерение масс-спектра как функции энергии ионизирующих электронов — общий масс-спектральный метод. Он позволяет экспериментально получать энергетические характеристики газовых молекул — энтальпии диссоциации, потенциалы ионизации, сродство к электрону.

Этот метод широко используется в высокотемпературных исследованиях для получения термохимических данных о труднолетучих соединениях (см. следующий раздел). Характерная черта высокотемпературной масс-спектрометрии — возможность прямых измерений констант равновесия газофазовых и гетерогенных реакций. Этим вопросам посвящен второй раздел данной главы.

МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ. ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЯВЛЕНИЯ

Если пучок света или заряженных частиц проходит через газ, то происходят столкновения между частицами пучка и молекулами газа. При малых энергиях эти столкновения носят упругий характер, т. е. происходят без изменения внутренней энергии сталкивающихся частиц. Если кинетическая энергия налетающих частиц достаточно велика, то часть ее может перейти во внутреннюю энергию молекул (атомов). Такие соударения, которые сопровождаются изменением внутренней энергии, называются неупругими. Если переданная энергия достаточно велика, может происходить ионизация или диссоциативная ионизация молекул.

Для ионизации могут быть использованы пучки фотонов, электронов, протонов и тяжелых ионов. В высокотемпературной масс-спектрометрии в основном используется электронный удар и реже — фотонный. Поэтому дальнейшее рассмотрение будет вестись главным образом на примере ионизации электронами. Образование ионов может протекать по следующим основным процессам: прямая ионизация с образованием положительных ионов:

$$A+\bar{e}=A^{+}+2\bar{e}, \qquad (III—1)$$

$$A+\bar{e}=A^{++}+3\bar{e}; \qquad (III—2)$$

возбуждение с последующей автоионизацией:

$$A+\bar{e}=A^{**}+\bar{e}=A^{+}+2\bar{e}; \qquad (III—3)$$

прямая ионизация с фрагментацией (диссоциативная ионизация):

$$AB+\bar{e}=AB^{+}+2\bar{e}=A^{+}+B+2\bar{e}; \qquad (III—4)$$

возбуждение с последующим образованием ионной пары:

$$AB+\bar{e}=AB^{*}+\bar{e}=A^{+}+B^{-}+\bar{e}; \qquad (III—5)$$

захват электрона с последующей фрагментацией (диссоциативный захват):

$$AB+\bar{e}=AB^{-}=A+B^{-}. \qquad (III—6)$$

Следует обратить внимание на то, что для процессов, сопровождающихся фрагментацией, указаны две стадии: первая связана с электронными переходами (возбуждение, ионизация), вторая — с колебательными (диссоциация). Такое разделение

определяется характерными временами этих процессов. Время взаимодействия электрона с молекулой составляет 10^{-16} с, тогда как частоты колебаний в молекулах редко превышают 10^{12} $с^{-1}$. Поэтому процесс ионизации происходит за время порядка 10^{-16} с, а для процесса фрагментации молекулы требуется время, превышающее 10^{-12} с.

Двухстадийная запись процесса автоионизации также связана с тем, что время жизни возбужденного состояния существенно превышает 10^{-16} с. В противном случае имеет место процесс прямой ионизации. В процессе автоионизации возбужденное состояние обозначено двумя звездочками. Тем самым подчеркивается, что электрон переходит с одной из внутренних оболочек и соответствующий энергетический уровень остается свободным.

Если при возбуждении атом (молекула) получит энергию, превышающую потенциал ионизации невозбужденного атома (молекулы), то заполнение внутренней электронной оболочки может сопровождаться испусканием электрона. Этот процесс получил название автоионизации. Кроме того, процесс автоионизации часто приводит к образованию многозарядных ионов по механизму

$$A+\bar{e}=A^{**}+\bar{e}=(A^{+})^{**}+2\bar{e}=A^{++}+3\bar{e}. \qquad (III—7)$$

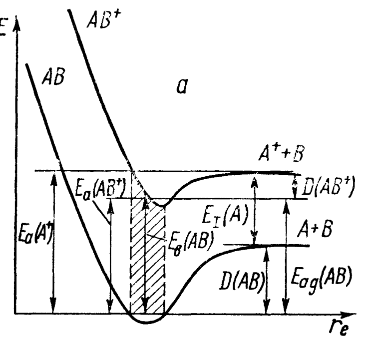
Если для возбуждения внутренних оболочек используется жесткое рентгеновское излучение (вместо потока электронов), термин «автоионизация» обычно заменяется термином «оже-переходы».

Для молекул процессы прямой ионизации и автоионизации обычно сопровождаются фрагментацией. При формировании масс-спектра положительных ионов основную роль играет процесс диссоциативной ионизации (III—4), а отрицательных — диссоциативного захвата (III—6). Образование ионной пары (III—5) может наблюдаться в обоих случаях. Однако сечения ионизации молекул с образованием положительных ионов в большинстве случаев на несколько порядков выше сечений с образованием отрицательных ионов и ионных пар. Поэтому исследование процессов с образованием ионных пар в основном проводится при работе с отрицательными ионами, где сечения ионизации для обоих процессов имеют сопоставимые величины.

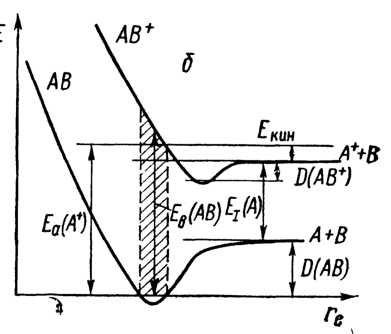
Рассмотрим процесс диссоциативной ионизации на примере двухатомной молекулы АВ. Можно понимать под А и В многоатомные фрагменты молекулы. Тогда приведенные ниже рис. III—2, III—3, III—4 будут отвечать одному из возможных путей фрагментации многоатомных молекул. При этом под энергией возбуждения осколков следует понимать не только электронную (как для двухатомных молекул), но и колебательно-вращательную составляющую.

На рис. III—2 приведены кривые потенциальной энергии молекулы АВ и иона AB^+ для двух случаев их взаимного расположения. На рис. III—2, а кривые не сильно смещены относитель-

но друг друга. Франко-кондоновская область соответствует примерно одним и тем же межъядерным расстояниям. При этом ионизация сопровождается переходом в область дискретного колебательного спектра молекулярного иона и образованием молекулярных ионов в основном и колебательно-возбужденном состояниях. Лишь небольшая часть молекулярных ионов получает энергию возбуждения, превышающую энергию диссоциации, и интенсивность диссоциативных ионов относительно мала по сравнению с молекулярными.



На рис. III—2, б представлен противоположный случай, когда минимумы существенно смещены и после ионизации образованные молекулярные ионы имеют энергию возбуждения, превышающую диссоциационный предел. В спектре преобладают осколочные ионы.

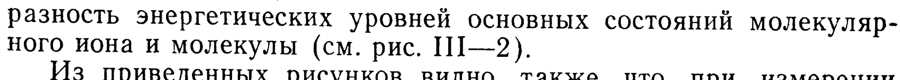


На рис. III—2, *а, б* хорошо видны энергетические соотношения между потенциалом ионизации E_I(A) атома А, адиабатическим потенциалом ионизации молекулы АВ — E_{aq}(АВ), энергией диссоциации молекулы АВ—D (АВ) и иона AB^+ — $D(AB^+)$

$$D(AB)+E_I(A)=D(AB^+)+ +E_{aq}(AB). \qquad (III—8)$$

Рис. III—2. Кривые потенциальной энергии молекулы *АВ* и иона AB^+. Два случая их взаимного расположения. Объяснения см. в тексте

Напомним, что адиабатическим потенциалом ионизации называется разность энергетических уровней основных состояний молекулярного иона и молекулы (см. рис. III—2).



Из приведенных рисунков видно также, что при измерении потенциалов появления $E_a(AB^+)$ ионов AB^+ и $E_a(A^+)$ ионов A^+ должны соблюдаться следующие соотношения:

в первом случае (см. рис. III—2, а) $E_a(AB^+)=E_{aq}(AB)$,

$$E_a(A^+)=D(AB)+E_I(A); \qquad (III—9)$$

во втором случае $E_a(AB^+)=E_b>E_{aq}(AB^+)$,

$$E_a(A^+)=D(AB)+E_I(A)+E_{кин}. \qquad (III—10)$$

Здесь величина E_b обозначает энергию вертикального электронного перехода при фиксированном межъядерном расстоянии.

На рис. III—3 даны кривые потенциальной энергии для молекулы, иона и иона в возбужденном состоянии. Они расположены

таким образом, что образование иона A^+ возможно лишь из возбужденного состояния $(AB^+)^*$ и величина потенциала появления $E_a(A^+)$ оказывается равной

$$E_a(A^+ \text{ из } AB) = E_I(A) + D(AB) + E_{\text{кин}} + E_{\text{возб}}. \qquad (III—11)$$

К сожалению, случаи, отраженные на рис. III—2, а, б, III—3, неразличимы по масс-спектру без наличия каких-либо дополнительных сведений. Поэтому именно уравнение (III—11), а не (III—9), (III—10) дает общее выражение для энергетики процесса ионизации и обычно записывается в виде

$$E_a(A^+ \text{ из } AB) \geqslant E_I(A) + D(AB). \qquad (III—12)$$

Если производится измерение кинетической энергии иона A^+, то уравнение можно записать в виде

$$E_a(A^+ \text{ из } AB) - E_{\text{кин}}(A^+)\left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) \geqslant E_I(A) + D(AB),$$

где m — масса. Кинетическая энергия ионов является величиной, сравнительно легко доступной для измерений в масс-спектральном эксперименте.

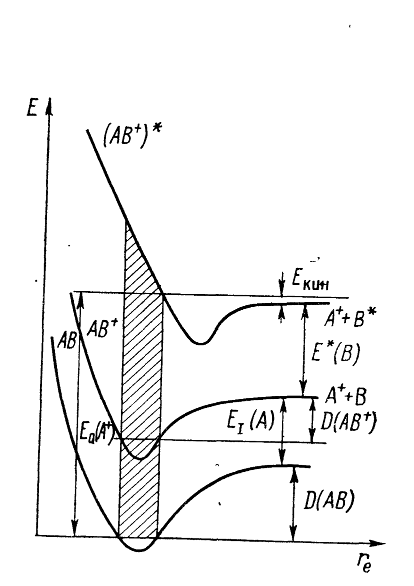


Рис. III—3. Кривые потенциальной энергии для молекулы AB, иона AB^+ и иона в возбужденном состоянии (AB^+). Объяснение см. в тексте

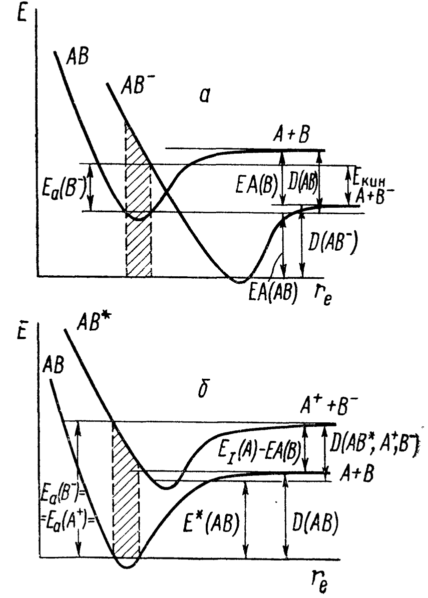


Рис. III—4. Кривые потенциальной энергии, иллюстрирующие различные способы образования отрицательных ионов. Объяснение см. в тексте

Потенциалы ионизации атомов хорошо известны. Поэтому измерение потенциалов появления диссоциативных ионов позволяет точно определять энергию диссоциации молекул в тех случаях, когда отсутствует энергия возбуждения осколков. К сожалению, эта величина трудно доступна для измерений и приходится указывать лишь верхний предел энергии диссоциации.

Аналогичная ситуация возникает и при измерении потенциалов появления отрицательных ионов. На рис. III—4, а представлены кривые потенциальной энергии молекулы AB и иона AB^-, на рис. III—4, б — молекулы AB и ее возбужденного состояния AB^*, дающего при диссоциации ионную пару A^+ и B^-.

В случае процесса диссоциативного захвата электрона (рис. III—4, а) в уравнение энергетического баланса вместо потенциала ионизации входит сродство к электрону

$$E_a(B^-) = D(AB) - EA(B) + E_{\text{кин}}$$

или $\qquad (III—13)$

$$E_a(B^-) \geqslant D(AB) - EA(B)$$

и справедливо равенство

$$D(AB) - EA(B) = D(AB^-) - EA(AB). \qquad (III—14)$$

Для процесса образования ионной пары

$$E_a(B^-) = E_a(A^+) \geqslant D(AB) + E_I(A) - EA(B) \qquad (III—15)$$

и справедливо равенство

$$D(AB) + E_I(A) - EA(B) = E^*_{AB} + D(AB^*, A^+, B^-), \qquad (III—16)$$

где E^*_{AB} — энергия адиабатического перехода с основного электронного уровня на возбужденный, $D(AB^*, A^+, B^-)$ — энергия диссоциации электронно-возбужденной молекулы AB^* на ионы A^+ и B^-.

Приведенные соотношения используются в масс-спектрометрии для определения энергии диссоциации молекул и ионов, сродства к электрону и потенциалов ионизации путем измерения потенциалов появления.

Прежде чем перейти к экспериментальным методам определения потенциалов появления, необходимо рассмотреть понятие «сечения ионизации» и их зависимость от энергии электронов.

СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ

Рассмотрим параллельный пучок электронов произвольного сечения, который с некоторой заданной скоростью проходит через газ, имеющий плотность N молекул/см³.

За счет соударений электронов с молекулами происходит их рассеяние и уменьшение интенсивности параллельного пучка. Пусть интенсивность электронного пучка в некоторой точке x составляет I_x. Тогда уменьшение интенсивности dI будет пропорционально интенсивности I_x, плотности частиц N и пройденному расстоянию dx. Вводя коэффициент пропорциональности Q, получаем

$$dI = -NQI_x dx. \qquad (III—17)$$

Интегрируя от $x=0$ до x, получаем

$$I_x=I_0\exp(-NQx), \qquad (III—18)$$

где I_0 — начальная (до входа в газ) интенсивность электронного пучка.

Коэффициент пропорциональности Q имеет размерность см²/молекулу и называется полным сечением столкновения атома (молекулы).

Для того чтобы охарактеризовать угловое распределение рассеянных электронов, используют понятие дифференциального сечения, которое характеризует вероятность рассеяния электрона в пределах малого телесного угла $d\Omega=\sin\theta d\theta d\varphi$.

Полное сечение столкновения складывается из суммы сечений упругих и неупругих столкновений. При неупругих соударениях происходит изменение внутренней энергии атома (молекулы). При этом в зависимости от величины переданной энергии может произойти либо возбуждение, либо ионизация атома (молекулы). Полное сечение возбуждения равно ΣQ_s, где Q_s — эффективное сечение перехода атома в возбужденное состояние s.

Если энергия возбуждения превышает ионизационный предел, то возможна ионизация атома (молекулы) с образованием положительных ионов: двухкратная ионизация и т. д. В общем случае полное сечение столкновения Q равно

$$Q=Q_{\text{упр}}+\sum_s Q_s+\sigma_0, \qquad (III—19)$$

где σ_0 — полное эффективное сечение ионизации.

Для тех случаев, когда при ионизации молекулы образуется несколько видов ионов, вводится понятие парциального сечения ионизации

$$\sigma_i=p_i\sigma_0,$$

где p_i — вероятность образования иона i. Полное сечение ионизации равно сумме парциальных $\sigma_0=\sum_i\sigma_i$ и $\sum_i p_i=1$.

Величина сечения ионизации зависит не только от характеристик атома или молекулы, но и от энергии электронов. При этом для всех функций $\sigma_0(E)$ можно выделить три характерных участка. При энергиях электронов ниже некоторого порогового значения E_0 функция $\sigma_0(E)$ равна нулю, затем наблюдается относительно быстрый рост сечений в интервале энергий от E_0 до $3E_0$—$5E_0$. В интервале энергий (3—5)E_0 функция $\sigma_0(E)$ проходит через максимум. Затем происходит медленное уменьшение сечений ионизации с ростом энергии ионизирующих электронов [2], пропорциональное величине $E^{-1}\ln(E/E_0)$.

Типичная кривая $\sigma_0(E)$ для сечения ионизации ртути с образованием иона Hg^+ представлена на рис. III—5.

Наибольший интерес представляет поведение функции вблизи порога E_0. Во всех исследованиях, где определялся порог E_0 (в так

называемых «пороговых методах»), измерения обычно проводятся при энергиях, превышающих пороговую на некоторую величину, которая зависит от чувствительности прибора. Поэтому необходимо тем или иным образом проводить экстраполяцию функции $\sigma_0(E)$ к пороговому значению энергии.

Поведение сечений ионизации вблизи порога оказывается различным и зависит от типа ионизационного процесса.

Общим для всех процессов является то, что взаимодействие электрона с молекулой при обычных энергиях порядка 10—100 эВ длится 10^{-16} с. Так как образовавшийся при этом молекулярный ион находится в стационарном состоянии и уровни его энергии квантованы, то полученная им энергия строго определена. Ионизация может протекать при любой энергии электронов, лежащей выше порога. Энергия, избыточная над ионизационным потенциалом, должна быть распределена между энергией внутреннего возбуждения молекулярного иона (квантованная часть энергии) и поступательной энергией разлетающихся частиц.

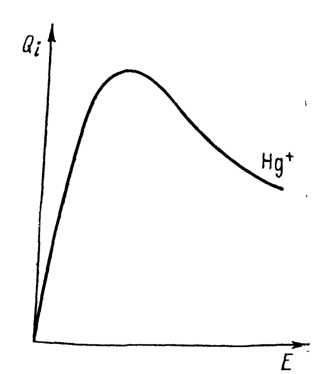


Рис. III—5. Зависимость полного сечения ионизации ртути (Q_i) с образованием иона Hg^+ от энергии ионизирующих электронов E

Масса молекулы существенно больше массы электрона. Из закона сохранения импульса следует, что практически вся избыточная поступательная энергия уносится электронами. При этом число степеней свободы f, по которым может распределиться избыточная кинетическая энергия, зависит только от числа разлетающихся электронов и оказывается на единицу меньше, т. е. $f=n-1$.

В работе [4] на ряде примеров было показано, что пороговый закон может быть описан степенной функцией

$$Q(E)=Q_0(E-E_0)^{n-1}. \qquad (III—20)$$

Выражение (III—20) получило название «степенной закон» и качественно правильно описывает основные процессы ионизации, однако не всегда дает правильное количественное описание.

В случае прямой ионизации электронным ударом (процесс III—1) $f=n-1=1$. Получаем линейную зависимость сечения от энергии ионизирующих электронов. В то же время есть ряд работ, как экспериментальных [5], так и теоретических [6], в которых для процесса прямой ионизации дается значение $f=1{,}127$. Процесс двухкратной ионизации (III—2) описывается квадратичной зависимостью

$$Q=Q_0(E-E_0)^2, \qquad (III—21)$$

что подтверждено экспериментально [7] на ряде примеров.

Процесс автоионизации (III—3) при большом времени жизни возбужденного состояния хорошо описывается ступенчатой функ-

цией $Q=Q_0(E-E_0)^0$. При уменьшении времени жизни пороговый закон будет приближаться к уравнению для процесса прямой ионизации, т. е. к $(E-E_0)^1$.

В процессах образования ионной пары (III—5) и диссоциативного захвата (III—6) становится трудно разделить пороговый закон и франко-кондоновский фактор. Качественно, при образовании ионной пары должна наблюдаться «ступенька» $(E-E_0)^0$, а при диссоциативном захвате — резонансный процесс $(E-E_0)^{-1}$. Однако зависимость $Q(E)$ в интервале энергий около 1 эВ между порогом и плато (ионная пара) или максимумом (диссоциативный захват) не может быть описана в рамках степенного закона. Учет франко-кондоновского фактора для простых двухатомных молекул может быть проведен путем расчета перекрывания волновых функций основного колебательного уровня нейтральной молекулы и волновых функций каждого из колебательных уровней иона. Обзор этих расчетов дан в работе [8].

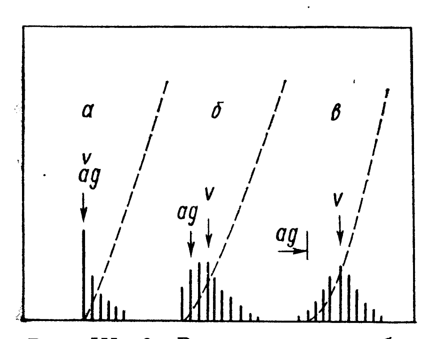


Рис. III—6. Вероятность адиабатического перехода в зависимости от взаимного положения кривых потенциальной энергии молекулы и иона. Объяснение см. в тексте

Такие расчеты дают вероятности электронных переходов в зависимости от взаимного положения кривых потенциальной энергии молекулы и иона от величин интегралов перекрывания волновых функций. Рис. III—6 показывает, какие искажения в линейный закон вносит франко-кондоновский фактор, а именно: изменение вероятности адиабатического перехода в зависимости от взаимного положения кривых потенциальной энергии молекулы и иона [9]. Рис. III—6, а отражает случай, когда кривые потенциальной энергии иона и молекулы расположены строго друг под другом, т. е. совпадают r_e^+ иона и r_e^0 молекулы. На рис. III—6, б, в $r_e^+ > r_e^0$, причем смещение наиболее сильное в случае «в». Вероятности переходов показаны отрезками прямой, функции $Q(E)$ — пунктирными линиями.

Во всех случаях наибольшую вероятность имеет вертикальный переход, который обозначен буквой «V». При совпадении адиабатического и вертикального переходов линейный закон практически сохраняется. Небольшие отклонения вблизи порога связаны с ростом общей вероятности электронных переходов за счет появления новых, хотя и менее вероятных переходов на колебательно-возбужденные уровни иона. При смещении кривых адиабатический переход (на рис. III—6, а, б, в обозначен «ад») менее вероятен, чем вертикальный. С ростом энергии электронов вероятность электронных переходов сильно возрастает в связи с тем, что начинают реализовываться вертикальные, наиболее вероятные переходы, что приводит к отклонению от линейности вблизи порога (см. рис. III—6, б, в).

Процесс фотоионизации хорошо описывается ступенчатой функцией $Q=Q_0(E-E_0)^0$, где каждая новая ступенька отвечает образованию иона в следующем возбужденном состоянии. Отметим, что в соответствии со степенным законом первая производная от функции $Q(E)$ для прямой ионизации электронным ударом (процесс III—1) совпадает с функцией $Q(E)$ для фотоионизации.

СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ И ПРАВИЛО АДДИТИВНОСТИ

Отвос и Стивенсон предложили в 1956 г. [10] рассчитывать максимальное полное сечение ионизации атома в процессе однократной ионизации электронным ударом по формуле

$$Q = \sum_i N_i q_i = \sum_i A N_i r_i^2,$$

где q_i — сечение ионизации с отрывом электрона, находящегося в i-той оболочке; N_i — число электронов в i-той оболочке; r_i^2 — среднее значение квадрата радиуса; A — эмпирическая константа.

В расчет принимались лишь электроны, находящиеся во внешней электронной оболочке. Наиболее полные таблицы атомных сечений ионизации в зависимости от энергии электронов даны в работе [11].

Значительно хуже обстоит дело с сечениями ионизации молекул. Удовлетворительных теоретических расчетов к настоящему времени не имеется, и приходится пользоваться правилом аддитивности [10], т. е. максимальное полное сечение ионизации молекулы полагается равным сумме атомных сечений ионизации.

Экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени в высокотемпературной масс-спектрометрии, показывает, что расхождение экспериментальных и теоретических сечений ионизации не превышает в основном коэффициента 1,5 [12, 13, 14].

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СЕЧЕНИЙ ИОНИЗАЦИИ

Полное сечение ионизации атомов и молекул при энергиях электронов 40—80 эВ зависит от распределения внешних электронов по энергетическим уровням и удаленности от ядра или системы ядер.

Поскольку речь идет об электронных состояниях, то до тех пор, пока их заселенность не претерпевает существенных изменений, можно считать, что полное сечение ионизации не зависит от температуры. Именно так обстоит дело в большинстве случаев, встречающихся в высокотемпературных исследованиях. Однако парциальные сечения ионизации, которые характеризуют вероятность распада молекулярного иона по данному направлению и непосредственно связаны с энергией колебательного возбуждения, могут существенно меняться в исследуемом температурном интервале. Эти

изменения наиболее заметны на ионах, слабо представленных в масс-спектре. При этом возможен как их относительный рост, так и уменьшение.

Наиболее интересно рассмотреть изменения относительной интенсивности молекулярного иона в масс-спектре с ростом температуры. В простейшем случае двухатомной молекулы NaF рост температуры приводит к увеличению содержания молекулярного иона NaF^+ относительно диссоциативного Na^+, который является основным в масс-спектре. Это легко понять, если обратиться к рис. III—2, где r_e^+ больше r_e^0. В этом случае рост температуры и переход на колебательно-возбужденные уровни в нейтральной молекуле приводит к увеличению вероятности перехода в область дискретного спектра молекулярного иона.

Для сложных молекул рост температуры приводит к увеличению степени диссоциации. Действительно, увеличение температуры сопровождается уменьшением относительной интенсивности молекулярного иона в масс-спектре. Картина согласуется с моделью, согласно которой общая энергия возбуждения молекулярного иона при ионизации «нагретых» молекул оказывается выше, чем «холодных». Таким образом, изучать температурную зависимость парциального давления можно лишь по суммарному ионному току из данной молекулы или по основному иону масс-спектра, интенсивность которого близка к суммарной. В этом случае коэффициент пропорциональности между давлением и ионным током не зависит от температуры, так же как и полное сечение ионизации.

КРИВЫЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИОНИЗАЦИИ

При масс-спектральных исследованиях можно измерить экспериментальную зависимость интенсивности ионного тока от энергии ионизирующих электронов. Так как энергия электронов (E) задается ионизирующим напряжением (U), то фактически на масс-спектрометре снимается зависимость ионного тока от ионизирующего напряжения: $I_i(U)=I_i(E)$. Такие функции получили название «кривые эффективности ионизации» (КЭИ). Рассмотрим, как появилось данное название, и его связь с физическим понятием «эффективность ионизации».

Эффективностью ионизации (I) называется отношение образованного ионного тока (I_i) к начальному потоку ионизирующих электронов (I_e^0):

$$I = \frac{I_i}{I_e^0}. \qquad \text{(III—22)}$$

Пусть электроны прошли в газе путь dl, при этом интенсивность электронного пучка за счет столкновения с молекулами газа уменьшилась на величину dI_e и образовался ионный ток dI_i. Очевидно, что

$$dI_i = -\frac{\sigma_i}{Q}\, dI_e,$$

где σ_i — сечение ионизации, Q — полное сечение столкновений, $\frac{\sigma_i}{Q}$ — вероятность ионизации.

Известно, что после прохождения пути l в газе с концентрацией n частиц/см^3 интенсивность электронного пучка будет равна

$$I_e = I_e^0 \exp(-nQl)$$

и

$$dI_i = -I_e^0 \frac{\sigma_i}{Q} d\exp(-nQl). \qquad \text{(III—23)}$$

Интегрирование уравнения (III—23) дает

$$\int_0^{I_i} dI_i = I_i = -\int_0^l I_e^0 \frac{\sigma_i}{Q} d\exp(-nQl) = I_e^0 \frac{\sigma_i}{Q}(1-\exp(-nQl)). \qquad \text{(III—24)}$$

При малых плотностях газа (малых n) функцию $\exp(-nQl)$ можно разложить в степенной ряд.

Если ограничиться двумя первыми членами, то

$$\exp(-nQl)=1-nQl \text{ и } I_i=I_e^0\sigma_i nl. \qquad \text{(III—26)}$$

Из уравнений (III—22) и (III—25) следует

$$I(E) = \frac{I_i(E)}{I_e^0} = nl\sigma_i(E). \qquad \text{(III—26)}$$

Уравнение (III—26) имеет фундаментальное значение при обработке кривых эффективности ионизации. Из этого уравнения следует, что при изменении энергии ионизирующих электронов функции $I(E)$, $I_i(E)$ и $\sigma_i(E)$ изменяются тождественно, с точностью до постоянного множителя. Это позволяет применять пороговые законы, полученные для сечений ионизации при экстраполяции к нулю экспериментальных зависимостей интенсивностей ионных токов от энергии ионизирующих частиц (электронов).

Например, для процесса однократной ионизации (III—1) или диссоциативной ионизации (III—4), для которых число степеней свободы равно единице, зависимость $I_i(E)$ вблизи порога ионизации должна иметь вид прямой (I)

$$I_i(E)=A(E-E_0),$$

изображенной на рис. III—7.

Появление излома на кривой (II) $I_i(E)$ (рис. III—7) связано с появлением второго источника образования данного иона. Например, если в паре присутствуют A и AB, то ион A^+ может быть образован двумя путями:

$$A+\bar{e}=A^++2\bar{e},$$

$$AB+\bar{e}=A^++B+2\bar{e}.$$

Минимальная энергия электронов, необходимая для образова-

ния иона A+ по первому пути; равна E_0', по второму — E_0'', причем в этом случае $E_0''>E_0'$:

$$I_{A^+}(E) = 0 \text{ при } E < E_0',$$

$$I_{A^+}(E) = A'(E - E_0') \text{ при } E_0' \leqslant E \leqslant E_0'',$$

$$I_{A^+}(E) = A'(E - E_0') + A''(E - E_0'') \text{ при } E > E_0''.$$

Однако экспериментальные кривые эффективности ионизации $I_i(E)$ всегда имеют вид, отличный от теоретических зависимостей $\sigma_i(E)$. Это связано с тем, что в эксперименте нельзя получить строго моноэнергетический пучок ионизирующих электронов.

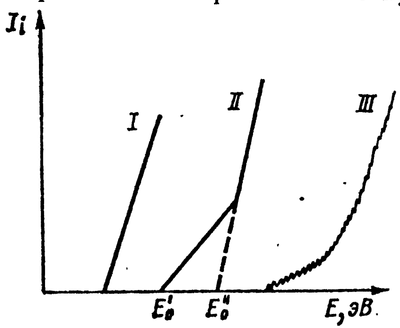


Рис. III—7. Кривые эффективности ионизации вблизи порога ионизации. Объяснение см. в тексте

Наличие определенного разброса по энергиям электронов приводит к тому, что линейному участку кривой эффективности ионизации всегда предшествует некоторый интервал энергий (от 0,5 до 1,5 эВ), по виду напоминающий экспоненту, так называемый «хвост» кривой. Кроме того, возможно сглаживание формы кривой эффективности ионизации и отсутствие четких изломов, отвечающих второму и последующим процессам ионизации (ср. кривые II и III рис. III—7).

Все это существенно осложняет интерпретацию экспериментальных данных и точное определение пороговых энергий начала процесса ионизации (потенциалов появления). Поэтому в большинстве работ, где проводятся количественные измерения потенциалов появления, принимаются те или иные меры для снижения разброса по энергии ионизирующих электронов.

Рассмотрим причины, вызывающие появление разброса по энергиям.

Первая из них — это максвелловское распределение электронов, эмитируемых с раскаленного катода, которое возникает за счет теплового движения (см. уравнение I—1). При температуре катода 2500 К средняя энергия электронов составляет 0,32 эВ, а 9% электронов имеют энергию выше 1 эВ.

Вторая причина возникновения разброса по энергиям — это неоднородность электрического поля внутри ионизационной коробочки. Неоднородность поля связана прежде всего с наличием вытягивающего либо выталкивающего потенциала (провисающее поле). Кроме того, заметное влияние оказывает объемный заряд, а также заряды, возникающие на поверхности ионизационной коробочки.

Влияние каждого из этих факторов на энергетическое распределение электронов различно и плохо поддается контролю, поэтому предпринимается ряд мер к их устранению.

Для борьбы с провисающими полями обычно используется импульсная техника, что позволяет разделить во времени процессы ионизации и вытягивания. Для того чтобы устранить влияние объемного заряда, используются электронные токи с плотностью менее 1 мА на см², поверхностные заряды убираются путем тщательной очистки поверхности от напыленных пленок исследуемых веществ.

Однако, несмотря на все профилактические меры, ширина распределения электронов по энергии на полувысоте оказывается не менее 0,5 эВ.

Более существенное снижение энергетического разброса электронов может быть достигнуто путем применения низкотемпературных катодов (например, торированного иридия [15], гексаборида лантана [16] и др. [17]) и моноэнергетизации пучка электронов. Применение электростатических фильтров позволило снизить

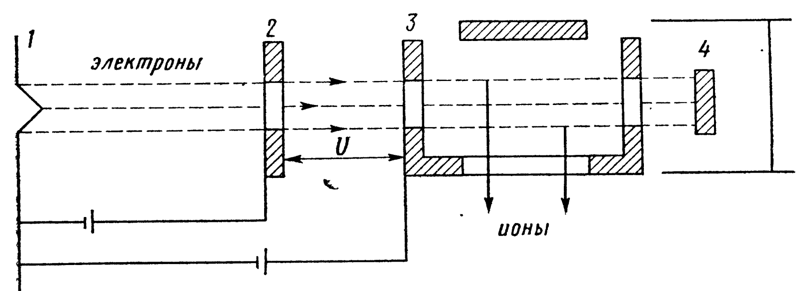


Рис. III—8. Упрощенная схема электронной пушки [18]: *1* — катод; *2* — задерживающий электрод; *3* — ионизационная коробочка; *4* — коллектор. Объяснение см. в тексте

разброс электронов по энергии до 0,04 эВ (на полувысоте). До настоящего времени в высокотемпературной масс-спектрометрии нет примеров применения электронного селектора скоростей. Однако Фоксом и др. [18] был предложен технически более простой способ моноэнергетизации электронов.

В методе Фокса на пути электронов устанавливается дополнительный электрод, на который подается задерживающий потенциал. При величине задерживающего потенциала $U=U_1$ (рис. III—8) ионизация производится электронами с энергией $E_1>U_1e$ и измеряется ионный ток I_{ij}. При величине потенциала U_2 в ионизации участвуют электроны с энергиями $E_2>U_2e$ и измеряется ионный ток I_2.

Разность $I_2—I_1$ образована за счет ионизации электронами с энергией, лежащей в интервале $U_2e—U_1e$. Таким образом, оказалось возможным работать с электронами, имеющими ширину распределения по энергии на полувысоте около 0,03 эВ.

Следует отметить, что любой способ моноэнергетизации электронов приводит к заметному снижению интенсивности электронного пучка, т. е. к резкому падению чувствительности прибора.

Искажать форму кривых эффективности ионизации может также коллимирование и фокусировка электронного пучка.

В большинстве экспериментов, в частности в высокотемпературной масс-спектрометрии, для фокусировки расходящегося электронного пучка применяется специальный фокусирующий магнит, вектор напряженности магнитного поля которого совпадает с направлением электронного пучка (или с вектором напряженности электрического поля, создаваемого ионизирующим напряжением). Наличие аппертуры (разброса по направлению) приводит к тому, это электроны движутся по спирали и периодически фокусируются. Причем фокусное расстояние растет при увеличении энергии ионизирующих электронов.

Это приводит к ложным эффектам на кривых эффективности ионизации, которые связаны с фокусировкой и не отражают истинную форму кривой $\sigma_i(E)$. Особенно существенными оказываются эти эффекты в высокотемпературной масс-спектрометрии, где положение молекулярного пучка внутри ионизационной коробочки строго локализовано: это область с основанием, равным величине входной щели, и высотой, равной высоте ионизационной коробочки.

Изменение фокусировки приводит к изменению области пересечения молекулярного и электронного пучков, что может вызвать не только искажение формы кривой эффективности ионизации, но и полное исчезновение полезного сигнала, когда электронный и молекулярный пучки почти не пересекаются. Поэтому, чтобы устранить ложные эффекты, связанные с дефокусировкой электронов в области ионизации, съемку кривых эффективности ионизации проводят в небольшом интервале энергий, обычно менее 5 эВ.

Перечисленные выше трудности, связанные с разбросом по кинетической энергии электронов и с неопределенностью в абсолютной величине этой энергии, приводят к необходимости введения стандарта и проведения относительных измерений. В качестве стандарта используется вещество с хорошо известным потенциалом появления. Кроме того, стандарт должен удовлетворять ряду требований, которые легко формулируются, но, к сожалению, в большинстве случаев трудно выполняются. Эти требования сводятся к следующему:

1) потенциалы появления исследуемого вещества и стандарта должны иметь близкие значения;

2) зависимости сечений ионизации от энергии электронов должны подчиняться одному и тому же пороговому закону;

3) в высокотемпературной масс-спектрометрии желательно, чтобы стандарт, как и исследуемое вещество, попадал в область ионизации в виде молекулярного пучка.

Последнее требование связано с тем, что при использовании газа в качестве стандарта (например, ртути, кислорода, окиси углерода) молекулы стандарта равномерно распределены по ионизационной коробочке, в то время как молекулярный пучок исследуемого вещества строго локализован. Поэтому максимальные значения ионного тока для напускаемого газа и исследуемого вещества достигаются при различных значениях вытягивающего, фокусирующего и отклоняющего потенциалов. В то же время съемку кривых эффективности ионизации желательно проводить в идентичных условиях.

В настоящее время практически все измерения потенциалов появления выполняются с использованием одного или нескольких стандартов.

После того как получены экспериментальные зависимости интенсивности ионного тока исследуемого вещества и стандарта от энергии ионизирующих электронов, необходимо тем или иным способом рассчитать из них разность потенциалов появления исследуемого вещества и стандарта.

Рассмотрим методы расчета, которые реально используются в высокотемпературной масс-спектрометрии.

Исторически первым является метод исчезающего ионного тока, т. е. определяется та энергия электронов, при которой исчезает сигнал исследуемого вещества и стандарта. При этом не требуется никаких сведений о зависимости сечений ионизации от энергии ионизирующих электронов. Единственное требование при работе этим методом сводится к тому, чтобы в газе было равное число молекул стандарта и исследуемого вещества. В случае газового анализа равенство концентраций достигается регулированием напуска. Если не удается выравнять концентрации, можно использовать при регистрации соответствующих ионных токов шкалы с разной чувствительностью и тем самым скомпенсировать неравенство концентраций.

Второй метод — метод линейной экстраполяции — основан на предположении, что пороговый закон для молекул исследуемого вещества и стандарта один и тот же, а именно:

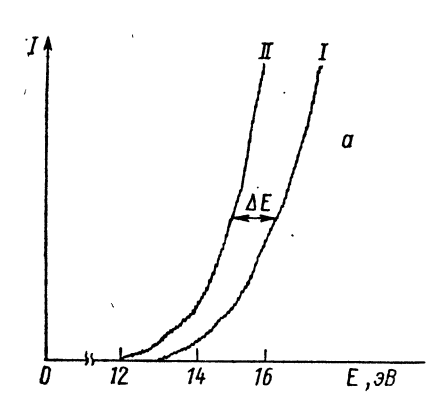
$$\sigma_i(E)=Q_0(E-E_0).$$

В этом случае необходимо выделить линейные участки на кривых эффективности ионизации и провести их экстраполяцию к нулевому значению ионного тока.

Разновидностью данного метода можно считать способ обработки, получивший название «метод экстраполированных разностей», который заключается в том, что линейные участки двух кривых располагают параллельно, меняя масштаб по оси ординат. Затем задают определенный шаг по оси ординат, при каждом значении I_i находят разность энергий ионизирующих электронов ΔE, строят график $\Delta E=f(I_i)$ и экстраполируют ΔE к нулевому значению интенсивности (рис. III—9).

Очевидно, что если обрабатываются только линейные участки КЭИ, то метод экстраполированных разностей приводит точно к таким же результатам, как и линейная экстраполяция каждого линейного участка в отдельности. Некоторые преимущества метода экстраполированных разностей проявляются тогда, когда в обработку включаются и нелинейные участки, так называемые «хвосты».

При работе методом экстраполированных разностей эта часть КЭИ тоже может быть включена в обработку, и при благоприятном стечении обстоятельств функция $\Delta E = f(I)$ может оставаться линейной и в этом интервале энергий. Если последнее не осуществляется, то вопрос об экстраполяции остается открытым.



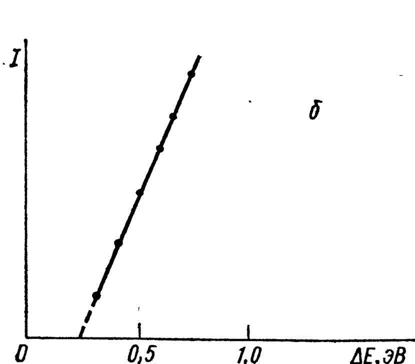


Рис. III—9. Определение потенциала появления по методу экстраполированных разностей: *а* — КЭИ стандарта (I) и КЭИ исследуемого иона (II); *б* — разностная прямая $\Delta E = f(I)$

Существуют и математически более строгие методы обработки кривых эффективности ионизации с учетом реального распределения электронов по энергии.

Экспериментально измеряемая зависимость $I_{экс}(U)$ может быть представлена в виде наложения (свертки) двух функций — истинной зависимости ионного тока от энергии электронов $I_{ист}(E)$ и функции распределения электронов по энергии — $f(E)$:

$$I_{эксп}(U) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ист}(U+E) f(E)\, dE. \qquad (III—27)$$

Выражение (III—27) может быть получено следующим образом. Пусть ионизирующее напряжение U, энергия ионизирующих электронов $U+E$, где E — энергия электронов до приложения ионизирующего напряжения. Если бы все электроны обладали одинаковой энергией, то величина $I_{экс}(U)$ определялась бы величиной $I_{ист}(U+E)$. Но пучок электронов немоноэнергетичен; доля электронов с энергией, лежащей в интервале от $U+E$ до $U+E+dE$, пропорциональна величине $f(E)dE$. При этом $f(E)$, как и всякая функция распределения, нормирована, т. е. $\int_{-\infty}^{+\infty} f(E)\, dE = 1$.

Таким образом, для того чтобы найти значение $I_{экс}(U)$, нужно просуммировать значения $I_{ист}(U+E)$ по значениям энергии электронов с весовым множителем $f(E)$:

$$I_{эксп}(U) = \int_{0}^{\infty} I_{ист}(U+E) f(E)\, dE. \qquad (III—28)$$

Так как $f(E) = 0$ в интервале от $-\infty$ до 0, то, изменяя пределы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$, получим уравнение (III—27). После этого, чтобы выделить функции $I_{ист}(U)$ и $f(E)$ в явном виде, можно воспользоваться аппаратом фурье-преобразований. Напомним, что фурье-преобразованием функции $I_{экс}(U)$ является интеграл вида $\int_{-\infty}^{+\infty} I_{эксп}(U) e^{iUx}\, dU$. Проведем фурье-преобразование левой и правой частей уравнения (III—28):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{эксп}(U) e^{iUx}\, dU = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} I_{ист}(U+E) f(E) e^{iUx}\, dU dE \qquad (III—29)$$

и применим теорему свертки к правой части. Согласно этой теореме фурье-преобразование от свертки двух функций равняется произведению преобразований Фурье этих функций. Откуда получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_{эксп}(U) e^{iUx}\, dU = \int_{-\infty}^{\infty} I_{ист}(U) e^{iUx}\, dU \int_{-\infty}^{\infty} f(E) e^{iEx}\, dE, \qquad (III—30)$$

$$F[I_{эксп}(U)] = F[I_{ист}(U)]\, F[\varphi(E)]. \qquad (III—31)$$

Таким образом, выражение (III—31) позволяет из экспериментальной кривой эффективности ионизации $I_{экс}(U)$ восстанавливать функцию распределения электронов по энергии $f(E)$ в тех случаях, когда известна теоретическая зависимость сечений ионизации от энергии электронов $I_{ист}(E) \sim \sigma_i(E)$. Для этой цели обычно используется стандарт с хорошо известной $\sigma_i(E)$. Затем, зная распределение электронов по энергии и получив кривую эффективности ионизации для исследуемого вещества, вычисляют $I_{ист}(E)$ для исследуемого вещества и находят из нее значение потенциала появления. Именно эта методика используется в течение ряда лет в Хьюстонском университете США [19] при исследовании высокотемпературных систем.

Более простой метод обработки кривых эффективности ионизации предложен в работе [20]. Рядом с экспериментальной кривой $I_{эксп}(E)$ строится та же самая кривая, но смещенная на 0,1 эВ. При этом все значения $I_{эксп}(E)$ умножаются на эмпирическую константу 0,63. Затем строится разностная кривая, в которой нелинейный участок («хвост») становится значительно меньше. Способ обработки фактически является математическим аналогом метода задерживающего потенциала. Действительно, полученная разностная кривая соответствует ионизации электронами с разбросом по энергии не больше 0,1 эВ.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭНЕРГИИ И ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОСКОЛКОВ

Как мы видели выше, осколки, образующиеся при столкновении электрона с молекулой, могут обладать избыточной энергией

E^*. Величина E^* входит в уравнение баланса энергии (III—11, 13). Если многоатомная молекула АВ распадается на два осколка, например

$$AB + \bar{e} \rightarrow A^+ + B + 2\bar{e},$$

полная избыточная энергия A^+ и В, $E^*(A^+, B)$, равна

$$E^*(A^+, B) = E_{кин}(A^+) + E_{кин}(B) + E_{кол}(A^+) + E_{кол}(B) + \\ + E_{вр}(A^+) + E_{вр}(B) + E_{эл}(A^+) + E_{эл}(B), \quad \text{(III—32)}$$

где $E_{кин}$, $E_{кол}$, $E_{вр}$, $E_{эл}(A^+)$ [(B)] — соответственно кинетическая энергия, энергия колебательного, вращательного, электронного возбуждения осколка A^+[(B)].

Для двухатомной молекулы АВ из-за отсутствия внутренних степеней свободы

$$E^*(A^+, B) = E_{кин}(A^+) + E_{кин}(B) + E_{эл}(A^+) + E_{эл}(B). \quad \text{(III—33)}$$

Масс-спектрометрическая аппаратура позволяет производить измерение только начальных скоростей, т. е. кинетических энергий ионов A^+, AB^+ и т. д. Рассмотрим, как принципиально должны выглядеть распределения по кинетическим энергиям (плотность вероятности) $\varphi(E_{кин})$ для различных случаев ионизации.

Молекулы исходного газа АВ имеют максвелловское распределение (I—1) и среднюю кинетическую энергию $^3/_2RT$. Молекулярные ионы AB^+ практически не обладают дополнительной кинетической энергией и сохраняют распределение (I—1). Для осколочных ионов A^+ на максвелловское распределение по энергии, унаследованное от нейтральной молекулы АВ, накладывается распределение по $E_{кин}(A^+)$ — кинетическим энергиям, полученным за счет электронного удара[1]. Для простоты ограничимся двухатомной молекулой АВ и будем считать, что А и В образуются в основных электронных состояниях, т. е. $E_{эл}(A^+)$ и $E_{эл}(B)$ равны нулю.

Для распределения по $E_{кин}(A^+)$ существуют две возможности. В первом случае (рис. III—10, а) при энергии ионизирующих электронов $U_{ион} = E_a(A^+)$

$$E^* = 0; \quad E_{кин}(A^+) = 0.$$

Функция $q[E_{кин}(A^+)]$ при $E_0 > E_a(A^+)$ будет иметь вид, представленный на рис. (III—10, а). Во втором случае избыточные кинетические энергии $E_{кин}(A^+)$ у ионов A^+ есть при всех ионизирующих напряжениях $U_{ион}$, а функция $q[E_{кин}(A^+)]$ должна выглядеть, как на рис. III—10, б, в. Как видно из рисунков, при заданном значении энергии ионизирующих электронов $E_0 = \text{const}$ будет наблюдаться непрерывный спектр кинетических энергий $E_{кин}$ (A^+).

[1] Здесь и далее мы будем обозначать $E_{кин}(A^+)$ именно эту энергию, в отличие от результирующей кинетической энергии $E_{р,\,кин}(A^+)$.

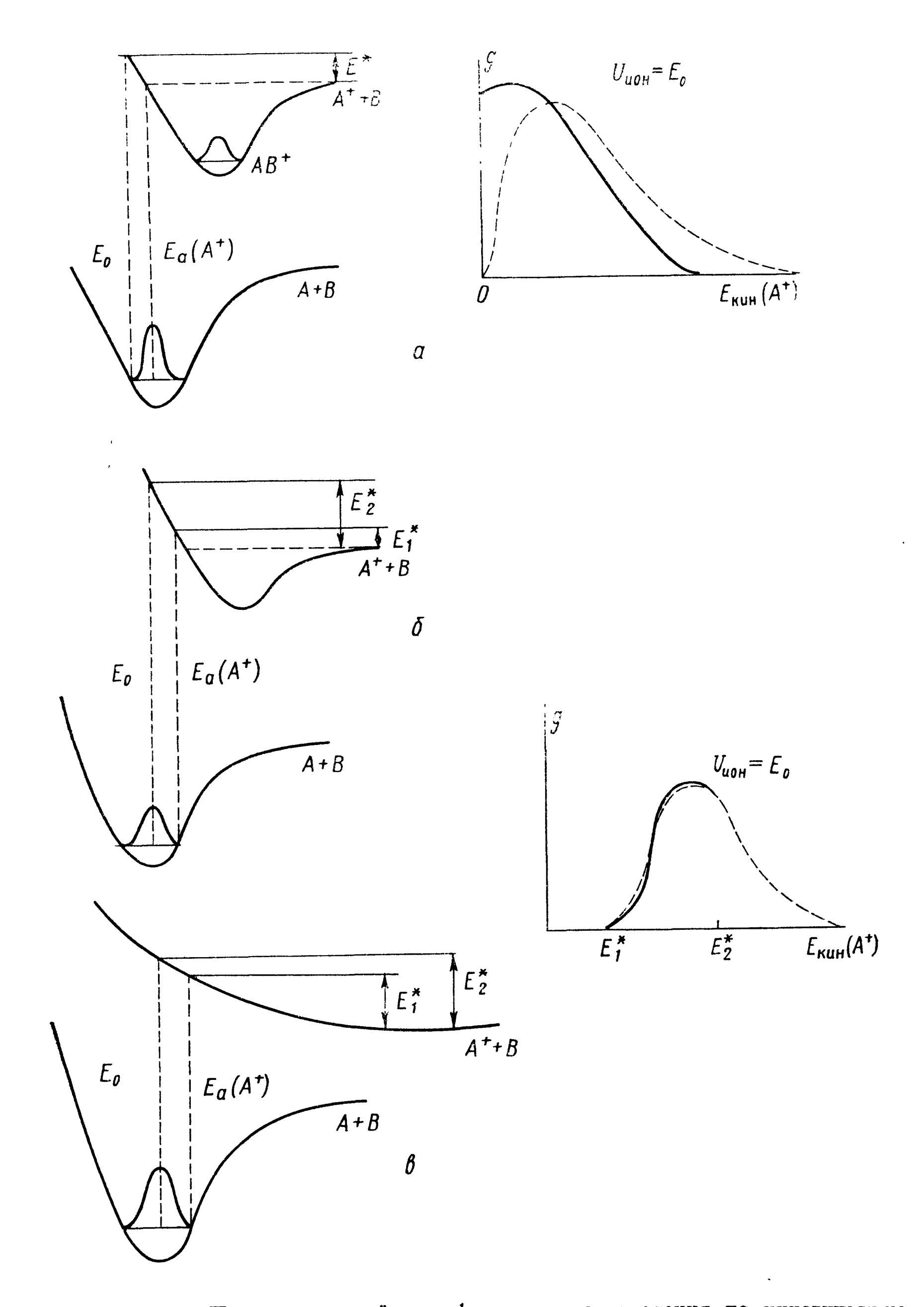


Рис. III—10. Принципиальный вид функции распределения по кинетическим энергиям A^+ и взаимное расположение кривых потенциальной энергии для молекул AB и иона AB^+. Объяснение см. в тексте

На рис. III—10, а, б пунктирной линией нанесены также функции $\varphi(E_{р,кин}(A^+)$ — композиция $q^{кин}[E_{кин}(A^+)]$ и максвелловского распределения. Именно распределение $\varphi[E_{р,кин}(A^+)]$ будет наблюдаться в эксперименте для осколочных ионов A^+. Существенно, что оно отличается от максвелловского. Вид функции $\varphi[E_{р,кин}(A^+)]$, в частности положение и высота максимума, зависит от конкретного случая.

Анализ кинетических энергий ионов в масс-спектральных экспериментах проводится путем измерения компоненты скорости $v(A^+)$ по оси $z(x)$, перпендикулярной или совпадающей с направлением движения ионного пучка в приборе. В результате опыта определяется зависимость ионного тока I_{A^+} от некоторого параметра, как правило, пропорционального проекции скорости $v_z(A^+)$. После нормировки можно получить функцию распределения $\varphi(v_z(A^+))$, где $v_z(A^+)$ — компонента результирующей скорости (с учетом теплового движения). Аналогичные измерения можно провести для отрицательных ионов.

Как и в случае кинетической энергии, функции $\varphi[v_z(A^+)]$ должны принципиально различаться для молекулярных и осколочных ионов. В первом случае будет получаться максвелловская функция для компоненты скорости

$$\varphi[v_z(A^+)] = \left(\frac{m_A}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-mv_z^2(A^+)}{2kT}}, \qquad (III—34)$$

во втором — некоторая «уширенная» функция (см. рис. III—10). Сравнение кривых $\varphi[v_z(A^+)]$ различных ионов дает качественную информацию для определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра. Дополнительная обработка экспериментальных данных здесь не требуется. Подобные измерения были проведены для многих высокотемпературных объектов методом отклоняющего конденсатора [21, 22].

В работах, выполненных Франклином с сотр. [23—26] на времяпролетном масс-спектрометре, была решена более сложная задача: на основании функций $g(v_x)$ определялись значения $E_{кин}(A^+)$, $E_{кин}(B)$ и оценивалась полная избыточная энергия E^*. Затем E^* вместе с потенциалами появления AP использовались для количественных расчетов по уравнению баланса (III—11, 13).

Количественная обработка экспериментальных данных включает здесь следующие ступени:

а) вычисление среднего значения кинетической энергии $\frac{m\bar{v}_x^2(A^+)}{2}$ для A^+ в направлении x по функции $\varphi(v_x(A^+))$ при постоянной энергии ионизирующих электронов $U_{ион}$;

б) вычисление среднего значения полной кинетической энергии $E_{кин(A^+)} = \frac{m\bar{v}^2(A^+)}{2}$ (распределение начальных скоростей принималось сферически симметричным);

в) определение $E_{кин}(A^+)$ при нескольких $U_{ион}$ и экстраполяция к $U_{ион} = AP(A^+)$;

г) расчет на основании $E_{кин}(A^+)$ с учетом закона сохранения импульса $E_{кин}(B)$ — средней кинетической энергии нейтрального осколка.

Затем необходимо найти избыточные энергии $E_{кин}(A^+)$, $E_{кин}(B)$, т. е. вычесть из результирующих значений тепловую энергию. Основная трудность при расчетах по схеме, приведенной выше, возникает из-за того, что мы не знаем аналитического выражения для функций распределения $g(v_x)$ и $\varphi(v_x)$. Аналитическое выражение для $g(v_x)$ и $\varphi(v_x)$ так или иначе приходится задавать.

В результате проведенных расчетов получаем избыточную кинетическую энергию $E_{кин}(A^+) + E_{кин}(B)$. Для того чтобы найти остальные члены в выражении для E^*, масс-спектральных данных по начальным скоростям недостаточно. Франклин с сотр. [27] воспользовались модельными представлениями для оценки на основании суммы $E_{кин}(A^+) + E_{кин}(B)$ энергии колебательного возбуждения $E_{кол}(A^+) + E_{кол}(B)$. Этот способ будет описан ниже.

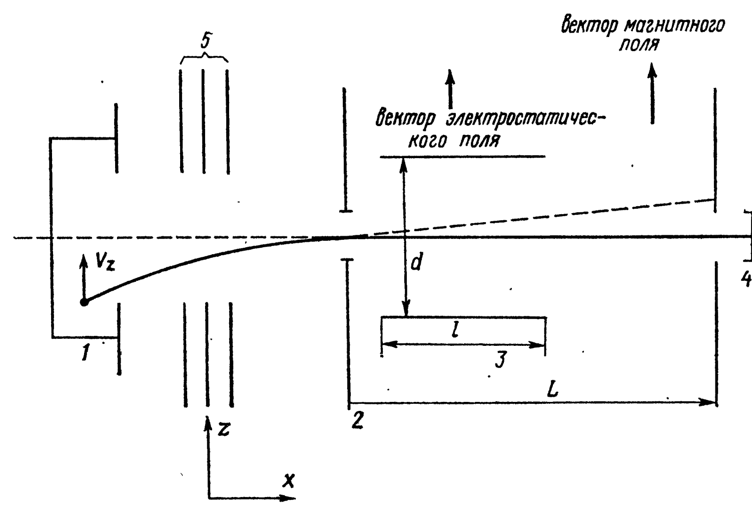


Рис. III—11. Измерение начальных скоростей ионов методом отклоняющего конденсатора: 1 — ионизационная камера, 2 — выходная щель ионного источника, 3 — пластины отклоняющего конденсатора, 4 — приемник, 5 — система линз. Объяснение см. в тексте

Метод отклоняющего конденсатора. Определение молекулярных предшественников ионов. Метод отклоняющего конденсатора был предложен в 1950 г. [24] и используется для определения начальных скоростей ионов на магнитных статических масс-спектрах. Развитие метода в высокотемпературных исследованиях связано с работами Л. Н. Горохова с сотр. Принцип метода заключается в следующем. Пластины отклоняющего конденсатора устанавливаются на выходе ионного источника, как показано на

рис. III—11. Как видно из рисунка, вектор электростатического поля совпадает по направлению с вектором магнитного поля. Такая установка отклоняющих пластин связана с тем, что направление z в магнитных масс-спектрометрах свободно от действия ускоряющего напряжения. Появляется возможность экспериментально находить распределение ионов по составляющей скорости v_z. Из простых геометрических соображений (см. рис. III—11) ясно, что на приемник *4* масс-спектрометра могут попасть только ионы, у которых отклонение под действием составляющей скорости v_z скомпенсировано влиянием разности потенциалов на пластинах отклоняющего конденсатора.

Отсюда получаем уравнение связи $v_z = f(U)$:

$$v_z = \frac{l\left(L - \frac{l}{2}\right)}{\sqrt{2}\,dL} U \left(\frac{q}{m\varphi}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{(III—35)}$$

где m, q — масса и заряд иона; φ — ускоряющее напряжение; d, l, L — линейные размеры (см. рис. III—11).

Поскольку L, расстояние от выходной щели до приемника, много больше $l/2$, полувысоты пластины отклоняющего конденсатора, из уравнения (III—35) получаем

$$v_z = \frac{l}{\sqrt{2}\,d} U \left(\frac{q}{m\varphi}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Электростатическое поле между пластинами конденсатора считается однородным. Выходная щель ионного источника и щель приемника должны быть предельно укорочены по оси z, чтобы не исказить распределение по скоростям. На практике используются щели высотой 0,5—1 мм. Экспериментально определяется функция $I_{A^+} = f(U)$, где U и v_z согласно уравнению (III—35) связаны линейной зависимостью. Кривые $I_{A^+}/I^0_{A^+} = f(U)$ ($I^0_{A^+} = \max I_{A^+}$) неоднократно использовались в высокотемпературной масс-спектрометрии для качественной расшифровки масс-спектра — определения молекулярных предшественников ионов. На рис. III—12 приведены зависимости $f(U)$ для хлорида цезия CsCl. Ионы Cs^+ и Cs_2Cl^+ являются осколочными:

$$CsCl + \bar{e} \rightarrow Cs^+ + Cl + 2\bar{e},$$

$$Cs_2Cl_2 + \bar{e} \rightarrow Cs_2Cl^+ + Cl + 2\bar{e}$$

и обладают избыточными начальными скоростями. Ион $CsCl^+$ — в основном молекулярный:

$$CsCl + \bar{e} \rightarrow CsCl^+ + \bar{e},$$

с максвелловским, более узким распределением по v_z.

Как видно из рис. III—12, молекулярным ионам Ag^+ и $CsCl^+$, образованным за счет ионизации пучка из эффузионной ячейки (в ячейке вместе с CsCl (тв.) находилось небольшое количество (Ag (тв.)), соответствуют более узкие кривые $I_{A^+}/I^0_{A^+}(U)$, чем молекулярному иону CO_2^+, полученному за счет ионизации остаточных газов ($T = 500$ К ион. камеры).

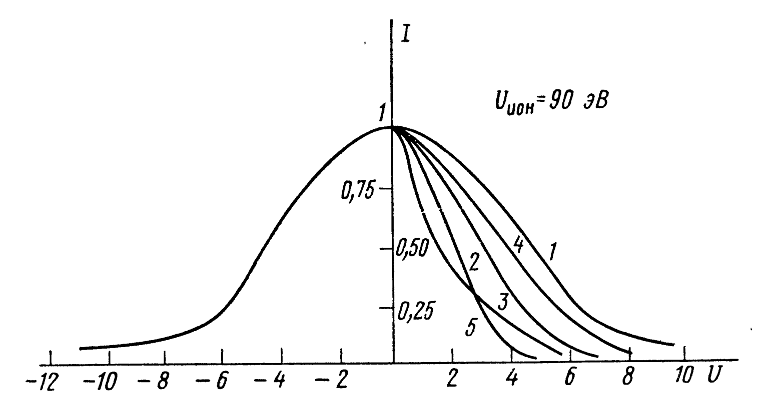


Рис. III—12. Зависимость ионных токов от отклоняющего потенциала. Насыщенный пар хлорида цезия: *1* — Cs^+, *2* — Cs_2Cl^+, *3* — $CsCl^+$, *4* — CO_2^+ — молекулярный ион (остаточный газ), *5* — Ag^+ — молекулярный ион (пучок из эффузионной ячейки). Объяснения см. в тексте

Это явление объясняется тем, что для ионов CO_2^+ реализуется весь спектр тепловых скоростей v_z, а для ионов Ag^+ и CsCl по v_z наблюдается значительная дискриминация.

Действительно, как видно из рис. III—13, молекула Ag или CsCl может попасть из эффузионной ячейки в ионизационную камеру только, если ее составляющие скорости (тепловые) v_x, v_z связаны соотношением

$$\frac{r}{v_x} < \frac{\frac{d}{2}}{v_z}.$$

(Эффузионное отверстие считаем точечным, толщиной входной щели ионизационной камеры по оси x пренебрегаем.) Затем молекулярный пучок пересекается пучком электронов, происходит ионизация. Тепловая скорость v_z переходит от молекул к молекулярным ионам — Ag^+ и $CsCl^+$. После ионизации образовавшиеся ионы попадают под действие вытягивающего поля. При этом они получают скорость v_x, значительно превышающую тепловую, и фактически начинают двигаться прямолинейно вдоль оси x к выходной щели источника. За счет этого происходит еще большая дискриминация по скоростям v_z. Можно считать, что в отклоняющий конденсатор попадут только ионы с v_z:

$$v_z < \frac{hv_x}{2(r + l)}.$$

Для $h/2=0{,}05$ см; $(l+r)=1{,}5$ см средняя скорость v_z оказывается приблизительно в тридцать раз меньше тепловой. Молекулы же CO_2 равномерно распределены по ионизационной камере, и для них в элементе объема, откуда происходит вытягивание, найдутся молекулы CO_2 (ионы CO_2^+) с любыми v_z. Таким образом, при использовании эффузионной ячейки в качестве источника молекулярного пучка, если молекулярный и ионный пучки направлены по одной оси, появляется возможность уменьшить тепловую компоненту скорости v_z. Для осколочных ионов в предельном случае можно получать в результате эксперимента распределения по v_z — компоненте начальной скорости, приобретенной за счет электронного удара [22].

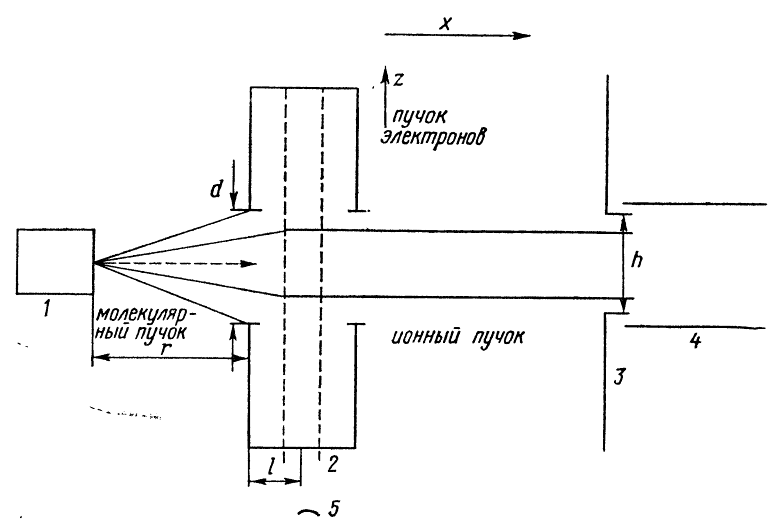


Рис. III—13. Измерение начальных скоростей ионов методом отклоняющего конденсатора при использовании молекулярного пучка. Молекулярный и ионный пучки соосны. 1 — эффузионная ячейка, 2 — ионизационная камера, 3 — выходная щель ионного источника, 4 — отклоняющий конденсатор, 5 — катод. Объяснение см. в тексте

Определение начальных скоростей по ширине масс-спектральной линии на ВПМ. Расчет избыточных энергий E*. В главе «Масс-спектрометрия» мы рассматривали принцип работы времяпролетного масс-спектрометра (ВПМ) и говорили о дисперсии по массам, связанной с начальными кинетическими энергиями ионов (с. 34). Наличие такой дисперсии легло в основу метода измерения кинетических энергий ионов, предложенного Д. Франклином, П. Хирлом и Д. Ваном [23] и использованного в ряде работ [24—27].

Пусть в ВПМ осуществлена полная фокусировка «по месту образования иона»: все ионы образуются в одной плоскости s^0, перпендикулярной оси x — направлению дрейфа (см. рис. II—7), но с различными начальными скоростями v_x. Рассмотрим два одинаковых иона A^+ (заряд $\bar{e}$), имеющих равные по величине, но противоположные по направлению проекции скорости на ось x: $(-v_x^0)$ и $(+v_x^0)$. Ион с проекцией $(-v_x)$ движется от коллектора против вытягивающего поля $E_{выт}$. В момент времени

$$\Delta t = \frac{mv_x^0}{eE_{выт}} \qquad \text{(III—36)}$$

ион остановится $(v_x^0=0)$ и начнет двигаться в сторону коллектора. Через отрезок времени $2\Delta t$ ион снова пройдет плоскость образования s_0. В этот момент его скорость равна $(+v_x^0)$.

Таким образом, ионы A^+ с начальными скоростями $(+v_x^0)$ и $(-v_x^0)$ будут зарегистрированы ВПМ через промежуток времени $2\Delta t$. Возникает возможность экспериментально исследовать распределение по компоненте скорости v_x (x совпадает с направлением движения ионного пучка в приборе). В опыте получают зависимости $I_{A^+}/I^0_{A^+}=f(\Delta t)$ (рис. III—14), где Δt — линейная функция v (см. уравнение III—36). Отсюда можно получить функции распределения по $\varphi_1(\Delta t)$ или компоненте скорости $\varphi(v_x)$. Функции $\varphi(v_x)$ обрабатываются, как было описано на с. 74, в результате получается сумма $E_{кин}(A^+)+E_{кин}(B)=E_{кин}$ [23].

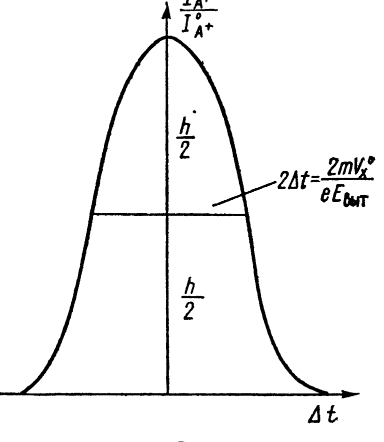


Рис. III—14. Экспериментальная зависимость $\frac{I_{A^+}}{I^0_{A^+}}=f(\Delta t)$, полученная на ВПМ. Объяснение см. в тексте

Остановимся теперь на расчете полной избыточной энергии E^* исходя из $E_{кин}$. В работе [27] для этой цели предложено использовать выражение

$$E^* = \alpha N \bar{E}_{кин}, \qquad \text{(III—37)}$$

где N — число степеней свободы иона AB^+; $N=3n-6$, если AB^+ имеет нелинейную структуру; $N=3n-5$, если AB^+ линеен; n — число атомов в AB^+; α — безразмерный эмпирический параметр, равный 0,4—0,8; $E_{кин}$ — кинетическая энергия осколков относительно центра массы.

Равенство (III—37) означает, что избыточная энергия E^* считается равномерно распределенной по N колебательным степеням свободы «активированного комплекса» — иона AB^+. Энергия, приходящаяся на одну степень свободы, выделяется в виде кинетической энергии «разлета» осколков $\bar{E}_{кин}$. Остальная часть E^* переходит в энергию колебательного возбуждения осколков. Анализ экспериментальных данных показывает, что предположение об одинаковом участии всех степеней свободы N в «адсорбции

избыточной энергии» приводит к завышенным значениям E^*. Поэтому вместо N используется величина αN — число «активных степеней свободы».

Сделаем два замечания относительно рассматриваемой модели:

а) модель и уравнение (III—37) не учитывают вращательное и электронное возбуждение осколков; принято $E_{вр}=0$; $E_{эл}$ не определено;

б) гипотеза о равномерном распределении E^* справедлива только в том случае, когда реакция $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ происходит «безбарьерно», т. е. кривая потенциальной энергии для AB^+ выглядит, как на рис. III—10, в, а не как на рис. III—10, а, б. По мнению авторов работы [27], кривая, изображенная на рис. III—10, в, реализуется для широкого класса ионов AB^+, AB^-.

Определение кинетических энергий $E_{кин}$ и полных избыточных энергий E^* на ВПМ выполнено для целого ряда объектов. Исследования проводились как с отрицательными, так и с положительными ионами. Некоторые результаты приведены в табл. III—1.

Таблица III-1

Энергетические характеристики некоторых процессов ионизации, определенные на ВПМ

Процесс	E_a (A±), ккал/моль	α	$E_{кин}$ (A±), ккал/моль	E^*, ккал/моль	$E_{кин}'$ ккал/моль	Литературный источник
$AsF_3 + \bar{e} \rightarrow AsF_2^- + F$, $N=6$	198,0	0,23	13,7	124,3	90	[24]
$AsF_3 + \bar{e} \rightarrow AsF_2^* + F^-$, $N=6$	203,0	0,62	3,8	20,6	4,5	[24]
$CH_2Cl_2 + \bar{e} \rightarrow CH_2^+ + Cl_2 + 2\bar{e}$, $N=9$	391,0	0,48	7,0	36	8,3	[27]
$C_2H_2 + \bar{e} \rightarrow CH^+ + 2\bar{e}$, $N=7$	506,0	0,42	3,6	19	6,4	[27]
$GeF_4 + \bar{e} \rightarrow GeF_3^- + F$, $N=9$	208,0	0,43	3,7	89	23	[26]
$P_4 + \bar{e} \rightarrow P_2^- + P_2$, $N=6$	89,9±2,3	0,43	7,9	40,8±1,5	15,8±0,6	[25]

Разберем более подробно реакции

$$AsF_3 + \bar{e} \rightarrow AsF_2^- + F,$$

$$AsF_3 + \bar{e} \rightarrow AsF_2^* + F^-.$$

Для обеих реакций справедливо соотношение

$$E_a(A^-) - E^* = D_0^0(AsF_2{-}F) + EA(A) + E^*_{эл},$$

где EA — сродство к электрону AsF_2 и F соответственно; $E_{эл}$ — энергия электронного возбуждения осколков (этот член записывается отдельно, поскольку электронное возбуждение не учтено формулой (III—37). Величина $D_0^0(AsF_2{-}F)$ известна из литературы.

Для первого процесса можно принять $E^*_{эл}=0$, поскольку у атома фтора первый электронный уровень выше нулевого на 0,05 эВ, т. е. энергия электронного возбуждения соизмерима с точностью измерений E_a и E^*. Второй электронный уровень лежит слишком высоко (10 эВ) и переход на него невозможен при потенциале появления процесса, равном 8,6 эВ. Получено $EA(AsF_2)=0{,}8$ эВ.

Для второго процесса, поскольку EA(F) известно из литературы, рассчитываем энергию электронного возбуждения

$$E_{эл}(AsF_2) = 7{,}3 \text{ эВ}.$$

В обоих случаях предполагалось, что отрицательные ионы образуются в основных электронных состояниях.

Мы рассмотрели методы отклоняющего конденсатора и измерения ширины линии на ВПМ в связи с их конкретными применениями в термодинамических исследованиях. Не следует, однако, думать, что с помощью отклоняющего конденсатора можно получать только качественные результаты, а метод ВПМ есть единственный способ измерения $E_{кин}$. Оба метода в принципе дают одну и ту же информацию. Дальнейшее определяется обработкой и потребностями данного исследования.

Другие методы измерения начальных скоростей. В литературе можно найти работы по определению начальных скоростей с помощью электростатического конденсатора секторного типа [28] и методом задержки [29, 30]. Принцип действия электростатического конденсатора описан на с. 31. В методе задержки снимается зависимость ионного тока от потенциала на пластине, установленной перпендикулярно движению ионного пучка (например, непосредственно перед коллектором [29]). Обе методики анализируют составляющую v_x, совпадающую с направлением движения ионного пучка. Они не нашли широкого применения для термодинамических исследований, видимо, потому, что связаны с сепарацией пучка по v_x и потерей чувствительности.

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ГАЗОФАЗОВЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Как уже отмечалось выше, эффузионная камера Кнудсена служит для того, чтобы система пришла в состояние термодинамического равновесия, а масс-спектрометр позволяет осуществить измерения констант равновесия газофазовых и гетерогенных реакций. Такие изменения возможны, поскольку существует уравнение, связывающее интенсивность ионных токов, измеряемых на приемнике масс-спектрометра, с величинами парциальных давлений, которые установились внутри эффузионной камеры.

СВЯЗЬ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ С ИОННЫМИ ТОКАМИ

Обозначим через α ту долю полного молекулярного потока из эффузионной камеры (см. уравнение I—3), которая подверглась ионизации и попала на коллектор, т. е.

$$I\left[\frac{\text{ион}}{\text{с}}\right] = \alpha\left[\frac{\text{ион}}{\text{молек}}\right]\cdot\frac{1}{4}n\bar{v}s_{\text{эф}}\left[\frac{\text{молек}}{\text{с}}\right]. \qquad \text{(III—38)}$$

(Поток ионов обычно измеряется в кулонах в секунду или числом ионов в секунду.)

Величина α представляет собой произведение трех вероятностей:

$$\alpha = \omega_1\omega_2\omega_3, \qquad \text{(III—39)}$$

где ω_1 — вероятность того, что молекула попадает в зону ионизации, ω_2 — вероятность ионизации молекулы в зоне ионизации, ω_3 — вероятность того, что образовавшийся ион попадает на коллектор.

Величина ω_1 определяется величиной телесного угла между источником молекулярного пучка и входной щелью в ионизационную коробочку и обычно может быть рассчитана для каждой экспериментальной установки, так как известна площадь щели, площадь эффузионного отверстия и расстояние между ними.

Величина ω_3 является характеристикой ионно-оптической системы конкретного типа масс-спектрометра и показывает, какая часть образовавшихся ионов достигает коллектора.

Обе эти величины — ω_1 и ω_3 — не зависят от свойств молекул и характеризуют лишь свойства экспериментальной установки.

Величина ω_2 — вероятность ионизации — прямо пропорциональна сечению ионизации молекулы и времени ее пребывания в зоне ионизации $\left(\tau = \frac{l}{v}\right)$; т. е. $\omega_2 = A\sigma\frac{l}{v}$, где l — расстояние, пройденное молекулой внутри зоны ионизации; A — константа, зависящая от потока ионизирующих частиц.

После подстановки величин ω_1, ω_2, ω_3 в уравнение (III—38) получим

$$I = \omega_1 A\sigma\frac{l}{v}\omega_3\cdot\frac{1}{4}n\bar{v}s_{\text{эф}} = k'n\sigma, \qquad \text{(III—40)}$$

где $k' = \frac{1}{4}A\omega_1\omega_3 l s_{\text{эф}}$.

Следует обратить внимание на то, что уравнение (III—40) не содержит скорости частиц v. Это произошло из-за того, что поток ρ прямо пропорционален скорости молекул, а вероятность ионизации ω_2 обратно пропорциональна. Это привело к тому, что измеряемый ионный ток пропорционален объемной концентрации молекул данного вида внутри эффузионной камеры и их сечению ионизации.

Переход от концентраций к давлениям осуществляется по уравнению состояния идеальных газов $pv = NRT$, или $p = nRT$, откуда получаем общепринятую форму записи

$$p = \frac{k'}{\sigma}IT. \qquad \text{(III—41)}$$

Уравнение (III—41) связывает экспериментально измеряемые величины, а именно: интенсивность ионного тока и температуру эффузионной камеры с давлением насыщенного пара исследуемого соединения. Величина k' получила название «константы чувствительности».

В практических исследованиях обычно приходится иметь дело с соединениями, в газовой фазе которых образуется несколько молекулярных форм и имеют место процессы диссоциативной ионизации и наложения масс-спектров индивидуальных молекул. Поэтому вводят индексы для обозначения вида молекулы (j) и вида иона (i). При этом уравнение (III—41) примет вид

$$p_j = \frac{k'}{\sigma_{ij}}I_{ij}T = k_{ij}I_{ij}T, \qquad \text{(III—42)}$$

$$p_j = \frac{k'}{\sigma_j}\sum_i I_{ij}T = k_j\sum_i I_{ij}T. \qquad \text{(III—43)}$$

Двойной индекс указывает вид иона (i) и источник его происхождения (j); σ_{ij} — парциальное сечение ионизации молекул j с образованием иона i; σ_j — полное сечение ионизации молекул j; I_{ij} — ионный ток i, образованный при ионизации молекул j; $\sum_i I_{ij}$ — суммарный ионный ток всех сортов ионов из молекулы j.

Поясним сказанное на примере. В насыщенном паре фторида натрия присутствуют молекулы NaF и Na_2F_2. При диссоциативной ионизации этих молекул образуются следующие ионы ($T = 1100$ К):

Na^+, NaF	NaF^+, NaF	Na^+, Na_2F_2	Na_2F^+, Na_2F_2
93	2	7	54

Парциальное давление фторида натрия может быть вычислено как по уравнению (III—42):

$$p_{\text{NaF}} = \frac{k'}{\sigma_{\text{Na}^+\text{NaF}}}\cdot 93T = \frac{k'}{\sigma_{\text{NaF}^+\text{NaF}}}\cdot 2T,$$

так и по уравнению (III—43):

$$p_{\text{NaF}} = \frac{k'}{\sigma_{\text{NaF}}}\cdot 95T.$$

Очевидно, что все записи идентичны, так как отношение сечений ионизации в соответствии с масс-спектром запишется в виде

$$\frac{\sigma_{Na^+NaF}}{\sigma_{NaF^+NaF}} = \frac{93}{2}; \quad \frac{\sigma_{Na^+NaF}}{\sigma_{NaF}} = \frac{93}{95}.$$

При практическом применении уравнений (III—42) и (III—43) приходится сталкиваться с рядом трудностей.

Первая из них сводится к определению молекулярного предшественника ионов масс-спектра, т. е. необходимо установить, из каких молекул j образован данный ион i, т. е. нужен переход от измеренного отношения m/e для иона к массе молекулы. Приведенный выше пример служит хорошей иллюстрацией, так как ион Na^+ может быть образован как при ионизации атомов Na, так и при диссоциативной ионизации молекул NaF и Na_2F_2.

Вторая проблема, получившая название «расшифровка масс-спектра», заключается в вычислении величин I_{ij} в тех случаях, когда имеет место наложение масс-спектров индивидуальных молекул. В нашем примере расшифровка сводится к разделению измеряемой экспериментально интенсивности ионного тока I_{Na^+} (100 ед.) на две составляющие I_{Na^+NaF} (93 ед.) и $I_{Na^+Na_2F_2}$ (7 ед.).

Третья проблема связана с градуировкой прибора, т. е. с определением коэффициента чувствительности k $\left(\text{или } \frac{k}{\sigma_j}; \frac{k}{\sigma_{ij}}\right)$.

После того как будут решены задачи, можно перейти от интенсивности ионных токов к величинам парциальных давлений каждого вида молекул (каждого соединения), обнаруженного в насыщенном паре исследуемой системы. Тем самым решается задача качественного и количественного определения молекулярного состава пара. В свою очередь величины парциальных давлений позволяют рассчитать константы равновесия и перейти к определению теплот газофазовых и гетерогенных реакций. Рассмотрим последовательно все стадии интерпретации экспериментальных данных.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ИОНОВ И РАСШИФРОВКА МАСС-СПЕКТРА

Определение молекулярных весов компонентов, присутствующих в паре, — достаточно сложная задача, так как далеко не всегда при ионизации молекулы образуются молекулярные ионы. При исследовании как органических, так и неорганических соединений приходится сталкиваться со случаями, когда молекулярный ион неустойчив и распадается быстрее, чем его можно зарегистрировать. Такие ионы называются метастабильными. В магнитных масс-спектрометрах в этот класс попадают все ионы, время жизни которых менее 10^{-6} с. При временах жизни 10^{-6}—10^{-5} с метастабильные ионы регистрируются на магнитных приборах с эффективной массой $m^* = m^2/M$, где m — масса осколочного иона, M — истинная масса метастабильного иона. Ионы с временами жизни более 10^{-5} с образуют обычный масс-спектр.

В большинстве случаев в масс-спектрах неорганических соединений присутствуют молекулярные ионы. Правда, имеются примеры, иллюстрирующие обратную картину. Здесь в первую очередь следует указать на фториды, для которых установлено, что в масс-спектре положительных ионов наиболее интенсивным является ион, образованный отрывом одного атома фтора. При этом молекулярный ион, как правило, отсутствует.

В высокотемпературной масс-спектрометрии, для того чтобы выяснить, является ли данный ион молекулярным или осколочным, наиболее часто прибегают к снижению энергии бомбардирующих электронов. При этом предполагается, что при достаточно низких энергиях будут образовываться лишь молекулярные ионы, а процессы диссоциативной ионизации будут подавлены. Для процесса ионизации справедливо уравнение $E_a(A^+, AB) \geqslant IP(A) + D(A-B)$, из которого видно, что для образования иона A^+ из AB требуется энергия на величину $D(AB)$ выше, чем для образования ионов A^+ из A.

Зная потенциалы ионизации атомов, образующих данную молекулу, в большинстве случаев можно оценить (с точностью ≈ 2 эВ), каким должен быть потенциал появления молекулярного иона.

Величины первых потенциалов ионизации атомов и молекул лежат в интервале 4—20 эВ. Потенциалы ионизации металлов, за исключением щелочных, имеют значение 5—8 эВ. Неметаллы — хлор, фтор, азот, углерод, водород и т. д. — имеют потенциалы ионизации 11—17 эВ. Большинство химических соединений имеют промежуточные значения потенциалов ионизации в интервале 7—12 эВ. В практической работе, когда известны атомы, из которых построена молекула, интервал возможных значений потенциалов ионизации молекул существенно сужается и потенциалы появления осколочных ионов не попадают в этот интервал за счет добавки в два или более электрон-вольта, затрачиваемой на разрыв связи.

Разберем пример. В насыщенном паре окиси висмута наряду с молекулярными ионами мономера $[E_a(Bi_2O_3^+) = 9{,}5]$ и димера $[E_a(Bi_4O_6^+) = 9{,}0]$ окиси висмута был обнаружен целый набор положительных ионов с более низким относительно стехиометрии Bi_2O_3 содержанием кислорода. Предстояло решить, являются ли эти ионы продуктами диссоциативной ионизации молекул мономера и димера, либо это молекулярные ионы. Тогда процесс испарения сопровождается термической диссоциацией трехокиси висмута с образованием газообразных окислов низшей валентности.

Потенциал ионизации висмута равен 7,3 эВ, кислорода — 13,6, мономера (Bi_2O_3) — 9,5, димера (Bi_4O_6) — 9,0 эВ. Можно ожидать, что потенциалы ионизации окислов низшей валентности будут лежать между величинами потенциалов ионизации висмута и Bi_4O_6, т. е. в интервале 7,3—9,0 эВ. Действительно, для ионов $Bi_3O_4^+$ (7,5 эВ); $Bi_2O_2^+$ (7,9 эВ); Bi_2O^+ (7,5 эВ) потенциалы появления попали в указанный интервал, и эти ионы были

интерпретированы как молекулярные. При этом дефицит по кислороду приводит к снижению потенциалов ионизации и их величины составляют 7,5—7,9 эВ.

Другие ионы $Bi_4O_5^+$ (9,1 эВ), $Bi_4O_4^+$ (10,0 эВ), $Bi_4O_2^+$ (10,3 эВ) имели потенциалы появления выше, чем Bi_4O_6, и были отнесены к осколочным. Для соответствующих молекулярных ионов можно было бы ожидать потенциалы появления

$$E_I(Bi_4O_5^+) \approx E_I(Bi_3O_4^+) = 7{,}5 \text{ эВ};$$

$$E_I(Bi_4O_4^+) \approx E_I(Bi_2O_2^+) = 7{,}9 \text{ эВ};$$

$$E_I(Bi_4O_2^+) \approx E_I(Bi_2O^+) = 7{,}5 \text{ эВ}.$$

Таким образом, можно считать, что, несмотря на нестрогость и необходимость работать с такими понятиями, как ожидаемый потенциал ионизации молекулы или радикала, снижение энергии электронов и измерение потенциалов появления дает простой и надежный способ идентификации молекулярных ионов.

Гораздо сложнее обнаружить этим методом осколочные ионы, например A^+ из AB, если есть молекулярные A^+ из A.

Как видно из уравнения (III—9), ионы A^+ из AB появляются при энергии ионизирующих электронов выше $E_I(A^+)+D(AB)$, когда сигнал A^+ из A уже достаточно велик. Поэтому обнаружить сигнал A^+ из AB можно лишь в тех случаях, когда содержание молекул AB в паре превышает содержание молекул (атомов) A.

Значительно хуже обстоит дело с расшифровкой масс-спектра, т. е. с количественным разделением измеренных интенсивностей ионных токов на составляющие, обязанные своим происхождением разным молекулам. Для расшифровки масс-спектра могут быть использованы различные способы: снижение энергии ионизирующих электронов, изменение соотношения нейтральных частиц в молекулярном пучке, изменение соотношения компонентов пара в камере Кнудсена и др.

Прежде чем перейти к конкретным способам расшифровки, остановимся на некоторых особенностях высокотемпературного эксперимента и уточним постановку задачи. После того как удалось установить, из какой молекулы образован каждый ион масс-спектра, нужно перейти от интенсивностей ионных токов к парциальным давлениям по уравнению (III—41). Для этого наряду с коэффициентом чувствительности данной установки k необходимо знать либо полное сечение ионизации σ_j и полный ионный ток $\left(\sum_i I_{ij}\right)$, либо парциальное сечение с образованием иона i — σ_{ij} и соответствующий ток иона i.

При отсутствии диссоциативной ионизации и образовании лишь молекулярных ионов нет необходимости подчеркивать разницу между полным и парциальным сечениями, а при отсутствии многозарядных и отрицательных ионов эти понятия просто совпадают. Однако в большинстве случаев приходится иметь дело с процессами диссоциативной ионизации, поэтому замена парциальных сечений полными становится неправомерной. Если перейти к вопросу о теоретических оценках сечений ионизации, то здесь наиболее остро ощущается разница между парциальными и полными сечениями. В высокотемпературной масс-спектрометрии, насколько нам известно, не было ни одной попытки оценить парциальное сечение. Все существующие схемы расчета относятся к полным сечениям ионизации.

Наиболее надежные оценки полных сечений ионизации получены при энергии ионизирующих электронов 40—80 эВ, где наблюдается размытый максимум на кривой зависимости сечения ионизации от энергии электронов. Из изложенного становится ясно, что в конечном итоге нужно получить суммарный ионный ток из каждого вида молекул при энергиях электронов 40—80 эВ. (Подробнее о сечениях ионизации смотри в разделе «Метод электронного удара в термодинамических исследованиях».)

Если основные ионы масс-спектра — молекулярные, то необходимость расшифровки отпадает, достаточно взять отношение интенсивностей ионных токов при любой энергии электронов, для которой известны или оценены сечения ионизации. При наличии диссоциативной ионизации приходится решать задачу расшифровки тем или иным способом.

Наиболее простой и часто используемый способ расшифровки — снижение энергии ионизирующих электронов. При этом расшифрованный масс-спектр насыщенного пара получают, основываясь на экспериментально измеренных кривых эффективности ионизации и полном масс-спектре насыщенного пара при одном значении энергии ионизирующих электронов в интервале 40—80 эВ.

В результате эксперимента определяют функции $I_i=f(E)$ в интервале энергий 0—5 эВ над порогом в численном или графическом виде. При обработке полученных кривых предполагается, что вблизи порога у каждого иона имеется единственный молекулярный предшественник и зависимость сечения ионизации от энергии электронов подчиняется линейному закону (процессы типа III—1, III—4):

$$\sigma = \sigma_0(E - E_0). \qquad \text{(III—44)}$$

Так как съемка кривых эффективности ионизации проводится при фиксированных значениях температуры и давления, то линейный закон можно переписать в виде уравнения $I_i = I_i^0(E - E_i^0)$.

Для линейных участков каждой из экспериментальных кривых эффективности ионизации находят аналитическое уравнение прямой, т. е. вычисляют коэффициенты I_i^0 и E_i^0. Эти данные позволяют найти численные значения ионных токов I_i при любой энергии электронов в интервале, где функции $I_i=f(E)$ подчиняются линейному закону.

В высокотемпературной масс-спектрометрии все вычисления проводятся на основании гипотезы о линейности этих функций при энергиях электронов от E_i^0 до 60—80 эВ. Эта гипотеза заведомо не верна и вызвана отсутствием альтернативы. Однако она даст удовлетворительную оценку доли фрагментарных ионов в масс-спектре.

Рассмотрим процедуру расшифровки на конкретном примере. Пусть в насыщенном паре присутствуют молекулы A, AB, B, которые при ионизации электронами с энергией 60 эВ образуют следующий масс-спектр:

I_{A^+}	I_{B^+}	I_{AB^+}
100	60	30

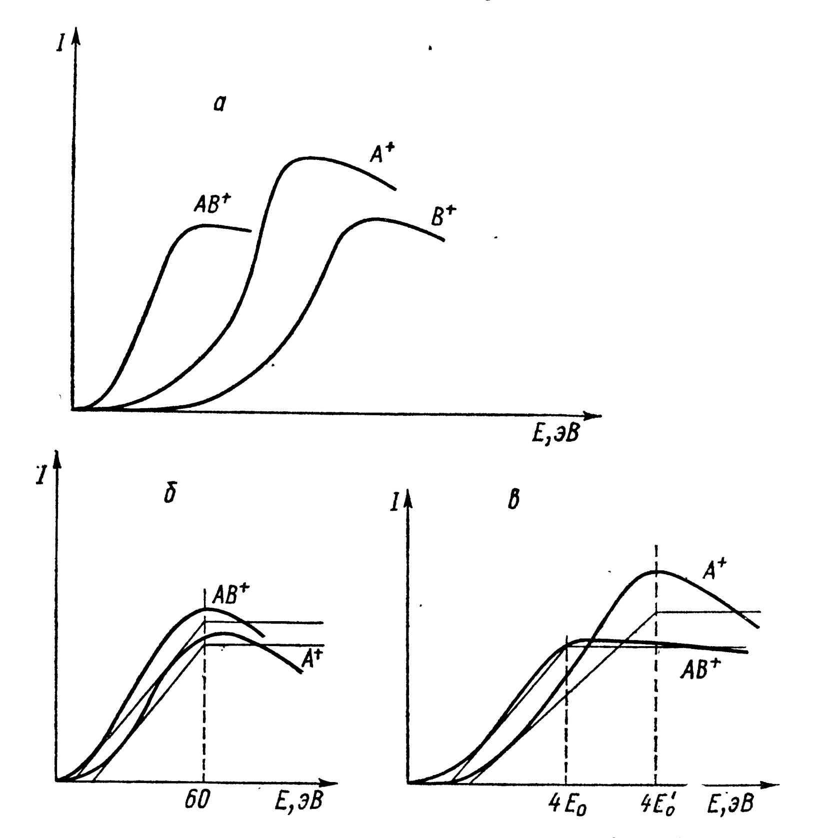


Рис. III—15. Идеализированные КЭИ для ионов AB^+, A^+ и B^+. Объяснения см. в тексте

На рис. III—15, а даны идеализированные КЭИ для этих ионов. Из рисунка видно, что ион AB имеет единственный источник образования — молекулу AB, а ионы A^+ и B^+ имеют по два молекулярных предшественника: ион A^+ — молекулы A и AB, ион B^+ — молекулы B и AB.

Следовательно, в рассматриваемом случае задача расшифровки сводится к разделению экспериментально измеренных интенсивностей I_{A^+} (100 ед.) и I_{B^+} (60 ед.) на составляющие:

$$I_{A^+A} \text{ и } I_{A^+AB},\ I_{B^+B} \text{ и } I_{B^+AB}.$$

Обработка линейных участков кривых эффективности ионизации позволяет получить значения коэффициентов I_i^0 и E_i^0 в уравнении

$$I_i = I_i^0 (E - E_i^0). \qquad \text{(III—45)}$$

При последующем расчете величин I_i (I_{A^+A}, I_{AB^+AB} и I_{B^+B}) нужно принять рабочую гипотезу о положении максимума на кривой эффективности ионизации. Так как величины I_i и σ_i связаны постоянным множителем, то лучше говорить о максимуме на кривой зависимости сечения ионизации от энергии электронов. В практической работе используются три предположения.

1. Положение максимума сечения ионизации для всех рассматриваемых процессов на шкале энергий одинаково, и экстраполяция по уравнению (III—45) для любого процесса ведется до одной и той же энергии $E=\text{const}$. В большинстве работ $E=\text{const}=60$ эВ (см. рис. III—15, б).

2. Положение максимума находится при энергии nE_i^0, где n принимает значение от 3 до 5. Для процессов, отличающихся энергией ионизации E_i^0, экстраполяция проводится до разных энергий $E_i=nE_i^0$. Отношение сечений в максимуме находят из уравнения

$$\frac{\sigma_{A^+A}}{\sigma_{AB^+AB}} = \frac{I_{A^+A}}{I_{AB^+AB}} = \frac{I^0_{A^+}}{I^0_{AB^+}} \cdot \frac{E^0_{A^+}}{E^0_{AB^+}}.$$

3. Максимум для всех процессов находится на одинаковом расстоянии от энергии ионизации, и экстраполяция ведется до величины $E-E_i^0=\text{const}$. В этом случае отношение сечений равно отношению тангенсов угла наклона линейных участков.

Во всех трех случаях экстраполяция линейных участков позволяет рассчитать величины I_{A^+A}; I_{B^+B}; I_{AB^+AB} в максимуме и найти фрагментарные ионы $I_{A^+AB}=I_{A^+}-I_{A^+A}$ и $I_{B^+AB}=I_{B^+}-I_{B^+B}$. Тем самым решается задача расшифровки и находится суммарный ионный ток из данной молекулы $\sum_i I_{iAB}$. Так как полное и парциальное сечения ионизации связаны соотношением $\sigma_{A^+AB}/Q_{AB}=I_{A^+AB}/\sum_i I_{iAB}$, то выполненная расшифровка позволяет найти отношение парциального и полного сечений ионизации. Полное сечение может быть рассчитано по аддитивной схеме и максимальным значениям атомных сечений. Таким образом, данная схема расшифровки позволяет вычислить относительные парциальные сечения.

Другие методы расшифровки масс-спектра основаны на том, что каким-либо образом меняется соотношение нейтральных компонентов в молекулярном пучке. Это приводит к изменению соотношения потоков заряженных частиц. Возможны различные пути, позволяющие изменить соотношение потоков нейтральных частиц с различной массой, попадающих в область ионизации.

В масс-спектрометрии имеются примеры, где для этих целей использовался селектор скоростей [34], неоднородное магнитное и электростатическое поле [35]. Использование неоднородного поля связано с тем, что молекулы, обладающие магнитным или дипольным моментом, отклоняются от прямолинейного движения под действием неоднородного магнитного или электростатического поля. Отклонение пропорционально величине магнитного (дипольного) момента молекул, что позволяет разделить пучок нейтральных частиц и получить масс-спектр индивидуальных молекул. Имеющиеся в литературе примеры немногочисленны, а результаты получены на установках, созданных для определения магнитных и дипольных моментов. Создание подобных установок для решения задач, связанных с расшифровкой масс-спектра, нерационально, так как возможны более простые пути.

Существуют работы по исследованию распределения интенсивности потока в зависимости от угла вылета из эффузионной камеры. Сопоставление распределений для мономера и димера и экспериментальных распределений для ионов M^+, MF^+ и M_2F^+ позволяет количественно определять индивидуальные масс-спектры молекул MF и M_2F_2. Более простой способ расшифровки масс-спектра насыщенного пара, состоящего из смеси мономер — димер, впервые был предложен Л. Н. Гороховым [36] и в дальнейшем реализован в сравнительно большом количестве различных экспериментальных работ. В главе I были разобраны типы эффузионных ячеек и показано, как можно изменить отношение димер — мономер в паре при постоянной температуре. В этом случае легко составить следующую систему уравнений. Пусть измеряемый ионный ток I_A+ образован при ионизации молекул A и A_2:

$$I_{A^+} = I_{A^+A} + I_{A^+A_2}. \qquad \text{(III—46)}$$

Предположим, что в масс-спектре есть линия, которая целиком образована из молекул одного сорта, т. е.

$$I_{A_2^+} = I_{A_2^+A_2}.$$

Отношение парциальных сечений ионизации молекулы димера A_2 с образованием ионов A^+ и A_2^+ при $T=\text{const}$ есть величина постоянная и называется коэффициентом масс-спектра:

$$a = \frac{\sigma_{A^+A_2}}{\sigma_{A_2^+A_2}} = \frac{I_{A^+A_2}}{I_{A_2^+A_2}}. \qquad \text{(III—47)}$$

Принимая во внимание, что при изменении давления внутри эффузионной камеры при $T=\text{const}$ должно соблюдаться условие независимости константы равновесия от давления для реакции $A_2=2A$ с учетом уравнения (III—47), можно записать:

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = \frac{k_A^2\, I^2_{A^+A}}{k_{A_2}\, I_{A_2^+A_2}} \cdot T \qquad \text{(III—48)}$$

или

$$K_I = \frac{I^2_{A^+A}}{I_{A_2^+A_2}}, \qquad \text{(III—49)}$$

где

$$K_I = \frac{K_p \times \kappa_{A_2}}{T\kappa_A^2}.$$

Заменяя в уравнении (III—46) величины I_{A^+A} и $I_{A^+A_2}$ согласно уравнениям (III—47) и (III—48) получим

$$I_{A^+} = K_I^{\frac{1}{2}}\, I_{A_2^+A_2}^{\frac{1}{2}} + aI_{A_2^+A_2}. \qquad \text{(III—50)}$$

Уравнение (III—50) содержит два неизвестных: K_I и a. Для их определения достаточно измерить I_{A^+} и $I_{A_2^+}$ по крайней мере при двух различных значениях общего давления внутри камеры ($T=\text{const}$).

Как правило, такие изменения проводят в нескольких точках и получают число уравнений (III—50), значительно превышающее число неизвестных, что позволяет рассчитывать величины K_I и a методом наименьших квадратов. Очевидно, что этот метод дает удовлетворительные результаты лишь в том случае, когда каждое из слагаемых правой части уравнения (III—50) превышает погрешность измерения I_{A^+}.

Реальная точность измерения интенсивности ионного тока с учетом нестабильности температуры, интенсивности электронного пучка и других факторов составляет примерно 1%. Значит, расшифровка I_{A^+} по приведенной схеме возможна лишь в том случае, если наименьший из токов I_{A^+A} и $I_{A^+A_2}$ превышает 3—5% их суммарной интенсивности.

Подобная расшифровка может быть проведена с использованием констант равновесия любых реакций, протекающих в газовой фазе. Если при этом приходится составлять систему уравнений с тремя неизвестными, то точность расшифровки резко ухудшается и надежные данные могут быть получены лишь при соизмеримых вкладах всех трех источников образования данного иона. На практике такой подход при расшифровке тройных линий используется крайне редко.

В заключение данного раздела еще раз перечислим основные варианты, с которыми приходится сталкиваться при расшифровке масс-спектра. В наиболее благоприятном случае, когда преобладают молекулярные ионы, расшифровку проводят путем ана-

лиза кривых эффективности ионизации. При этом достаточно надежно определяют как молекулярный состав, так и парциальные давления каждого вида молекул. Точность полученных результатов зависит в основном от точности оценки сечений ионизации молекул, представленных в паре.

Если в масс-спектре преобладают продукты диссоциативной ионизации, то снижение энергии ионизирующих электронов может не привести к удовлетворительному решению; приходится искать пути прямой расшифровки масс-спектра при энергиях электронов в районе 40—80 эВ.

Наиболее трудно получить количественные данные для молекул, слабо представленных в паре, т. е. для молекул, величина парциального давления которых меньше 10% общего давления.

В этом случае практически невозможно учесть диссоциативную ионизацию и расчет парциального давления целиком основан на измерении интенсивности молекулярного иона. Здесь можно ошибиться во столько раз, во сколько интенсивность диссоциативных ионов превышает интенсивность молекулярных.

КАЛИБРОВКА ПРИБОРА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

После того как установлено взаимно однозначное соответствие между парциальными давлениями и измеряемыми ионными токами, возникает задача количественного определения чувствительности экспериментальной установки, т. е. величин $k_{ij} = \frac{k}{\sigma_{ij}}$ либо $k_j = \frac{k}{\sigma_j}$ (см. III—42, III—43). Существуют два способа калибровки, которые будем называть интегральным (абсолютным) и дифференциальным (относительным). Рассмотрение начнем с интегрального способа.

В эффузионную камеру Кнудсена загружается предварительно взвешенное исследуемое вещество и проводится его полное испарение. Масс-спектрометр позволяет фиксировать время полного испарения путем непрерывной регистрации зависимости ионного тока от времени.

Если испарение образца проводится при постоянной температуре, величина коэффициента чувствительности вычисляется по уравнению Герца—Кнудсена (I—7) с заменой давления на ионный ток:

$$q\ (\text{моль}) = s_{\text{эф}}(2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty p dt = k_{ij} s_{\text{эф}}\ (2\pi MR)^{-\frac{1}{2}}\ T^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_{ij} dt.$$

Обозначив $B = s_{\text{эф}} \left(\frac{2\pi R}{T}\right)^{-\frac{1}{2}}$, получим

$$q\ (\text{моль}) = B k_{ij} M_j^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_{ij} dt. \qquad \text{(III—51)}$$

Определение коэффициента чувствительности установки можно проводить и в условиях, когда температура меняется, необходимо лишь фиксировать изменение температуры во времени. В этом случае уравнение (III—51) следует записать в виде

$$q\ (\text{моль}) = k_{ij} s_{\text{эф}} (2\pi MR)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty T^{\frac{1}{2}} I_{ij} dt \qquad \text{(III—52)}$$

и интегрировать функцию $T^{\frac{1}{2}} I_{ij}(t)$.

Если процесс проводился при двух температурах, то интеграл можно представить в виде

$$q\ (\text{моль}) = \left(T_1^{\frac{1}{2}} \int_0^{t_1} I_{ij} dt + T_2^{\frac{1}{2}} \int_{t_1}^\infty I_{ij}\, dt\right) k_{ij} s_{\text{эф}}\ (2\pi MR)^{-\frac{1}{2}}.$$

При исследовании индивидуальных веществ чаще всего используется изотермический вариант или испарение при двух (нескольких) постоянных температурах.

Пример таких измерений показан на рис. III—16, где приведена экспериментальная функция $I_{ZrF_3^+} = f(t)$, полученная при испарении тетрафторида циркония [37].

Величина интеграла $\int_0^t I_{ZrF_3^+} dt$ находилась графически; величина навески тетрафторида циркония и площадь эффузионного отверстия определялись предварительно, что позволило рассчитать значения коэффициента чувствительности $k_{ZrF_3^+ ZrF_4}$ по уравнению (III—51).

Давление насыщенного пара тетрафторида циркония находилось затем по уравнению

$$p_{ZrF_4} = k_{ZrF_3^+ ZrF_4} I_{ZrF_3^+ ZrF_4} T.$$

Рис. III—16. Зависимость ионного тока ZrF_3^+ от времени при постоянной температуре $T = 836$ K для процесса испарения ZrF_4

При этом интенсивность ионного тока принималась равной величине $I_{ZrF_3^+}$, соответствующей плато на рис. III—16. Здесь следует обратить внимание на постепенное падение интенсивности в конце опыта. В идеализированном случае, когда принимается, что в конце испарения кристаллическая фаза исчезла и все вещество находится в виде насыщенного пара, легко рассчитать время, за которое давление внутри камеры уменьшится в два раза. Действительно, согласно уравнению $\rho = \frac{1}{4} n\bar{v}$ получаем

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} n\bar{v} s_{эф} = \frac{1}{4} \frac{N}{v} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} s_{эф}, \qquad (III—53)$$

где N — общее число молекул, v — объем эффузионной камеры.

В эффузионных опытах $\frac{s_{эф}}{v}$ лежит в пределах 10^{-4}—10^{-5} см$^{-1}$ и время, за которое число молекул в объеме должно уменьшиться вдвое, составляет примерно 0,1 с.

Как видно из рис. III—16, в эксперименте падение интенсивности $I_{ZrF_3^+}$ происходит значительно медленнее, что свидетельствует о наличии факторов, препятствующих переходу последних порций веществ в газовую фазу. Очевидные факторы — это присутствие труднолетучих примесей в исходном препарате и химическое взаимодействие с материалом тигля.

В практических расчетах для правильного определения коэффициента чувствительности следует брать полный интеграл, включая и последний участок. Следует отметить, что подобный расчет может быть проведен по любому ионному току, например $I_{ZrF_2^+ZrF_4}$ или $I_{ZrF^+ZrF_4}$, или по любому изотопу, например $I_{Zr^{90}F_3^+ZrF_4}$.

При этом вычисляется соответствующий коэффициент k_{ij} и давление определяется по уравнению III—42 с подстановкой согласованных величин k_{ij} и I_{ij}. Такая процедура расчета оказывается возможной, так как нигде не используются полные сечения ионизации и отсутствует требование о введении суммарного ионного тока. Масс-спектрометр служит лишь индикатором, который показывает, что вещество полностью испарилось.

Если в насыщенном паре имеются два вида молекул, например A и A_2, то уравнение (III—51) должно быть записано в виде

$$q\,(\text{молей A}) = k_A B M_A^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_A dt + k_{A_2} B M_{A_2}^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_{A_2} dt. \qquad (III—54)$$

Уравнение (III—54) содержит два неизвестных — k_A и k_{A_2} — и не может быть решено однозначно без задания дополнительных условий. В качестве дополнительного условия можно использовать отношение сечений ионизации молекул A и A_2 согласно правилу аддитивности:

$$\frac{\sigma_{A_2}}{\sigma_A} = 2 = \frac{k_A}{k_{A_2}}.$$

Тогда уравнение (III—54) становится уравнением с одним неизвестным и легко решается.

При этом в расчет должны входить полные ионные токи, образованные из молекул A и A_2:

$$I_A = \sum_i I_{iA} \quad \text{и} \quad I_{A_2} = \sum_i I_{iA_2},$$

так как было задано отношение полных сечений ионизации. Возможно и прямое экспериментальное определение величин k_A и k_{A_2}. Для этого нужно провести полное изотермическое испарение двух навесок q_1 и q_2 в таких условиях, когда содержание димерных молекул в насыщенном паре существенно различно.

Такое различие необходимо, чтобы получить два линейно независимых уравнения типа (III—54):

$$q_1 = k_A B M_A^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_A dt + k_{A_2} B M_{A_2}^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_{A_2} dt,$$

$$(III—55)$$

$$q_2 = k_A B M_A^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I'_A dt + k_{A_2} B M_{A_2}^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I'_{A_2} dt.$$

Решение системы двух уравнений (III—55) с двумя неизвестными k_A и k_{A_2} приводит к прямому определению величин k_A и k_{A_2}, а следовательно, и отношения сечений ионизации $\frac{\sigma_{A_2}}{\sigma_A}$. Практически это наиболее просто осуществляется с помощью секционной камеры Кнудсена (см. рис. I—5, в). В каждую из секций загружается навеска одного и того же вещества и производится изотермическое испарение. Сначала испаряется только навеска q_1, которая находится в эффузионной секции (I); q_2 при этом не испаряется из-за равенства потоков, входящих и выходящих из секции (II). Равенство потоков вытекает из равенства давлений в обеих секциях.

После полного испарения навески q_1 начинается процесс испарения навески q_2. При этом в эффузионной секции (I) устанавливается давление ниже давления насыщенного пара, а степень ненасыщенности определяется отношением проводимости эффузионного отверстия и соединительного канала.

На рис. III—17 представлены экспериментальные данные, полученные при изотермическом испарении двух навесок фторида лития из секционной камеры. Падение интенсивностей при $t = 4$ ч соответствует полному испарению навески q_1. Теперь возможно определить без каких-либо дополнительных условий парциальные давления мономера LiF и димера Li_2F_2 в насыщенном паре фторида лития, а также коэффициенты чувствительности k_{LiF}, $k_{Li_2F_2}$ и отношение сечений ионизации димер — мономер. Аналогичные измерения проводились для фторидов натрия и калия. В результате были получены следующие отношения сечений ионизации димер — мономер: 1,73±0,40 — для фторида лития, 1,35±0,50 — для фторида натрия и 1,50±0,5 — для фторида калия.

Рассмотренный выше способ градуировки прибора позволяет проводить прямое определение давления насыщенного пара без каких-либо сведений о сечениях ионизации. В этом его несомненное преимущество. Однако этот метод очень трудоемок. Поэтому

в практической работе значительно чаще используется дифференциальный метод градуировки прибора.

Метод состоит в подборе стандарта, т. е. вещества с хорошо известным давлением пара, и одновременном измерении ионных

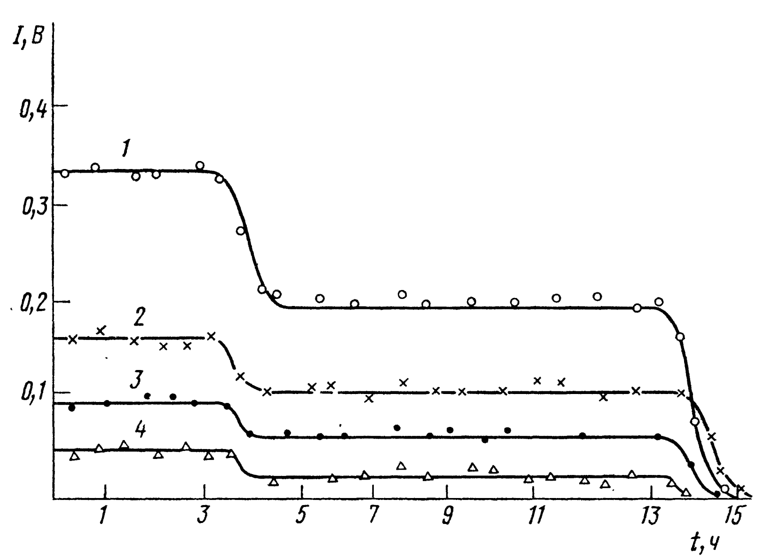


Рис. III—17. Временные зависимости ионных токов для изотермы полного испарения двух навесок фторида лития из 2-секционной камеры ($T=1102$ К):
1 — $I_{Li_2F^+}$; 2 — I_{Li^+}; 3 — I_{LiF^+} (×4); 4 — $I_{Li_2F_2^+}$ (×2)

токов, образованных при ионизации стандарта (А) и исследуемого вещества (Х). Давление пара исследуемого вещества находится следующим образом:

$$p_X = k_X I_X T, \qquad p_A = k_A I_A T,$$

$$p_X = p_A \frac{k_X}{k_A} \cdot \frac{I_X}{I_A} = p_A \frac{\sigma_A}{\sigma_{XI}} \cdot \frac{I_X}{I_A}.$$

При этом задается отношение полных сечений ионизации $\frac{\sigma_A}{\sigma_X}$ (обычно по правилу аддитивности). Следовательно, в расчет должны входить полные ионные токи из молекул А и Х — I_A и I_X.

В качестве стандарта может быть использована и химическая реакция с хорошо известной константой равновесия. Например, градуировка прибора проводится с помощью реакции

$$AB = A + B. \qquad \text{(III—56)}$$

Тогда

$$K_p\,\text{(III—56)} = \frac{p_A p_B}{p_{AB}} = k \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_A \sigma_B} \cdot \frac{I_A I_B}{I_{AB}} T.$$

Неизвестное давление пара исследуемого вещества равно

$$p_X = \frac{k}{\sigma_X} I_X T = K_p\,\text{(III—56)} \frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_{AB} \sigma_X} \cdot \frac{I_{AB} I_X}{I_A I_B}.$$

При этом нужно учитывать размерность константы равновесия и не забывать, что константа чувствительности прибора должна иметь размерность

$$\frac{\text{давление}}{\text{ионный ток} \cdot \text{температура}}.$$

Безразмерные константы равновесия не пригодны для целей градуировки прибора.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И ЭНТАЛЬПИЙ РЕАКЦИЙ ПО МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Если осуществлен переход от интенсивностей ионных токов к величинам парциальных давлений, то расчет констант равновесия не вызывает затруднений и не требует специального обсуждения. Напомним лишь, что масс-спектральный эксперимент проводится при давлениях ниже, чем 10^1 Па, и принимается, что в этих условиях летучесть равна парциальному давлению и закон идеальных газов $pV=NRT$ справедлив для паров любого соединения, присутствующего в газовой фазе. Поэтому проводится расчет константы равновесия K_p путем прямой подстановки парциальных давлений в соответствии с уравнением химической реакции. Очевидно, что величина K_p позволяет проводить расчет констант равновесия, выраженных через концентрации K_c и мольные доли K_N.

В практической работе существует ряд приемов, которые позволяют получить константу равновесия, минуя этап перехода к абсолютным значениям парциальных давлений. Наиболее широко применяется для этих целей подбор и измерение безразмерных констант равновесия. Действительно, для обменной реакции $AB+C=AC+B$ получаем

$$K_p = \frac{p_{AC} p_B}{p_C p_{AB}} = \frac{\sigma_{AB} \sigma_C}{\sigma_{AC} \sigma_B} \cdot \frac{I_{AC} I_B}{I_{AB} I_C}. \qquad \text{(III—57)}$$

Прямое измерение полных (суммарных) ионных токов, образованных в результате ионизации молекул AB, C, AC и B, и учет отношения сечений ионизации позволяют находить абсолютное значение константы равновесия, минуя стадию градуировки прибора (определение коэффициента чувствительности).

Если исследуемое соединение содержит несколько изотопов и проводятся измерения по одному изотопу, то необходимо вычислить полный ионный ток всех изотопов. Например, пусть измерен ион $AgCl^+$ с массовым числом $m/e=144$ и требуется определить полный ионный ток иона AgCl. Распространенность изотопов серебра равна: $a_{107}=0{,}52$, $a_{109}=0{,}48$, хлора — $b_{35}=0{,}75$, $b_{37}=$

$=0{,}25$. Тогда $(a_{107}+a_{109})(b_{35}+b_{37})=a_{107}b_{35}+a_{109}b_{35}+a_{107}b_{37}+$ $+a_{109}b_{37}=1$.

Интенсивность иона с $m/e=144$ образуется из изотопов $109+$ $+35$ и $107+37$, откуда получаем, что интенсивность сигнала с $m/e=144$ по отношению к полному сигналу, принятому за единицу, составляет $a_{109}b_{35}+a_{107}b_{37}=0{,}49$. Таким образом, для получения полного ионного тока AgCl измеренная интенсивность с массовым числом 144 должна быть увеличена в 2,03 раза.

При расчете отношения сечений ионизации обычно пользуются правилом аддитивности и атомными сечениями ионизации [11]. Иногда вводят поправочные коэффициенты, которые учитывают результаты ряда экспериментальных работ. Например, для отношения сечений ионизации димер—мономер были получены значения около 1,5, в то время как аддитивная схема дает значение 2 (см., например, [12]). Иногда поступают совсем просто и принимают отношение $\frac{\sigma_{AB}\sigma_C}{\sigma_{AC}\sigma_B}$ равным единице.

Как показывает практика, все эти нестрогие допущения приводят к тому, что величины констант равновесия определяются с точностью до коэффициента 1,5—2,0. Получить более точные значения, пользуясь правилом аддитивности или другими по существу еще менее строгими допущениями, не представляется возможным. Указанная точность определения констант равновесия (коэффициент 2) приводит к ошибке в теплоте реакции при $T=$ $=1000$ К в 1,4 ккал/моль, или 6 Дж/моль. Эта точность более или менее удовлетворительная для высокотемпературной химии на данном этапе ее развития.

Более серьезные погрешности возникают, когда ионный ток диссоциативных ионов в несколько раз превышает сигнал от молекулярного иона и в расчет вводится лишь последний, а диссоциативная ионизация не учитывается. Правда, такие случаи сравнительно редки и разработаны методы учета диссоциативной ионизации (см. с. 84).

Приведенный выше пример обменной реакции далеко не исчерпывает тот круг вопросов, который решается в масс-спектрометрии с помощью безразмерных констант равновесия, или, другими словами, путем измерения отношения ионных токов. В пятой главе будут рассмотрены подобные измерения для определения активности независимых компонентов в бинарных системах. Здесь приведем гетерогенные реакции, которые составляются таким образом, чтобы константа равновесия была безразмерной. Например,

$$[\mathrm{NaCl}]+\mathrm{NaCl}=\mathrm{Na_2Cl_2};\quad K_p=\frac{p_{\mathrm{Na_2C_2}}}{p_{\mathrm{NaCl}}}.$$

Такая константа определяется точнее, чем размерная для реакции $2NaCl=Na_2Cl_2$, что приводит в конечном счете к более точному значению теплоты образования димера Na_2Cl_2.

В заключение данного раздела приведем типичные реакции, константы равновесия которых измеряются в высокотемпературной масс-спектрометрии. Прежде всего, это константы равновесия любых гомогенных газофазовых реакций, протекающих как с изменением числа молей, так и без их изменения. При исследовании гетерогенных реакций обязательным условием является наличие газовой фазы, т. е. речь идет о различных процессах конгруэнтной и инконгруэнтной сублимации:

$$[\mathrm{NaCl}]=\mathrm{NaCl},\ K_p=p_{\mathrm{NaCl}},\ a_{\mathrm{NaCl}}=1;$$

$$2[\mathrm{NaCl}]=\mathrm{Na_2Cl_2},\ K_p=p_{\mathrm{Na_2Cl_2}},\ a_{\mathrm{NaCl}}=1;$$

$$[\mathrm{CdS}]=\mathrm{Cd}+\frac{1}{2}\mathrm{S_2},\ K_p=p_{\mathrm{Cd}}\cdot p_{\mathrm{S_2}}^{\frac{1}{2}},\ a_{\mathrm{CdS}}=1;$$

$$\left.\begin{array}{l}\frac{1}{5}[\mathrm{5NaF\times 3AlF_3}]+\frac{2}{5}[\mathrm{AlF_3}]=\mathrm{NaAlF_4},\ K_p=p_{\mathrm{NaAlF_4}}\\ \frac{1}{5}[\mathrm{5NaF\times 3AlF_3}]=\mathrm{NaF}+\frac{3}{5}[\mathrm{AlF_3}],\ K_p=p_{\mathrm{NaF}}\end{array}\right\}\begin{array}{l}a_{\mathrm{AlF_3}}=1;\\ a_{\mathrm{5NaF\times 3AlF_3}}=1.\end{array}$$

Расчет энтальпий реакций по III закону. После того как найдены абсолютные значения парциальных давлений и констант равновесия, можно переходить к расчетам термодинамических характеристик, а именно: к расчету теплот газофазовых и гетерогенных реакций. Обычный подход основан на уравнении изотермы химической реакции

$$\Delta G_T^0=\Delta H_T^0-T\Delta S_T^0=-RT\ln K_p. \qquad \text{(III—58)}$$

Для расчета $\Delta H^0{}_T$ предварительно нужно найти величину $\Delta S^0{}_T$. В основе расчета абсолютных энтропий $\Delta S^0{}_T$ лежит постулат Планка о равенстве нулю энтропии идеального совершенного кристалла при $T=0$ К. Поэтому метод расчета теплот реакций по абсолютной величине константы равновесия получил в литературе название «расчет по III закону».

В настоящее время для расчета теплот реакций широко используется так называемый приведенный потенциал Гиббса, который позволяет по измеренным при разных температурах величинам констант равновесия рассчитывать энтальпии реакций при стандартной температуре — 298,15 или 0 К.

По определению, приведенный потенциал Гиббса равен

$$\Phi_T^0\equiv-\frac{(G_T^0-H_0^0)}{T}\equiv-\frac{(H_T^0-H_0^0-TS_T^0)}{T}.$$

Если стандартизация проводится к температуре 298,15 К, вместо $H_0{}^0$ подставляется величина $H^0{}_{298,15}$.

Энтальпии реакций вычисляются в этом случае по уравнению

$$\Delta H_0^0=-RT\ln K_p+T\Delta\Phi_T^0. \qquad \text{(III—59)}$$

Для газофазовых соединений значения приведенного потенциала Гиббса, как и значения абсолютных энтропий, рассчиты-

ваются методами статистической термодинамики с использованием данных по структуре молекул и частотам нормальных колебаний. Для жидких и твердых фаз эти величины находят из данных по теплоемкости.

Термодинамические функции для ряда неорганических соединений можно найти в справочнике Академии наук СССР «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» [39] и в американском справочнике JANAF [40].

Расчет энтальпий реакций по II закону. Термин «расчет по II закону» употребляется в тех случаях, когда экспериментально изучена температурная зависимость константы равновесия. Расчет теплоты реакции проводится в соответствии с уравнением

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0_T}{RT^2}, \qquad \text{(III—60)}$$

где $\Delta H^0{}_T$ — стандартная энтальпия химической реакции.

В частном случае, когда исследуется фазовый переход (сублимация, испарение), константа равновесия равна давлению насыщенного пара ($K_p = p$). Тогда уравнение (III—60) совпадает с уравнением Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H^0_T}{RT^2}, \qquad \text{(III—61)}$$

где $\Delta H^0{}_T$ — теплота фазового перехода.

Уравнения (III—60) и (III—61) можно получить в интегральной форме при условии, что величина $\Delta H^0{}_T$ сохраняет постоянное значение в исследуемом интервале температур:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0_T}{RT} + C, \qquad \text{(III—62)}$$

$$\lg p = -\frac{\Delta H^0_T}{RT} + C_1. \qquad \text{(III—63)}$$

При измерении энтальпий реакций по II закону не требуется градуировка прибора и снимаются ошибки, связанные с оценкой сечений ионизации, так как при замене парциальных давлений ионными токами (согласно уравнению III—42) исключается константа чувствительности прибора. Действительно,

$$d\ln p_j = d\ln(k_{ij} I_{ij} T) = d\ln(I_{ij} T).$$

Например, для реакции AB=A+B можно записать

$$d\ln K_p = d\ln\left(\frac{p_A p_B}{p_{AB}}\right) = d\ln\left(\frac{T I_A I_B}{I_{AB}}\right) = d\ln K_I,$$

где $K_I = \dfrac{I_{A^+} I_{B^+}}{I_{AB^+}} \cdot T$ — величина, пропорциональная константе равновесия K_p.

В масс-спектральных экспериментах измеряется температурная зависимость интенсивностей ионных токов или величин K_I и строится график зависимости $\ln K_I = f(1/T)$. Наклон прямой дает энтальпию реакции. Расчет обычно проводится методом наименьших квадратов.

Следует отметить, что при нахождении энтальпий по II закону необходимо измерять температурную зависимость суммарного ионного тока из данной молекулы или наиболее интенсивного пика, чтобы избежать ошибок, возникающих за счет температурной зависимости масс-спектра молекул (см. главу III, с. 64).

Обычная точность определения энтальпий реакции по II закону — 1—3 ккал/моль. Расчет по III закону имеет преимущества по точности получаемых результатов при условии, что надежно определены термодинамические функции участников реакции. Однако при отсутствии надежных значений приведенного потенциала точность расчетов по II и III законам становится примерно одинаковой.

В практике масс-спектральных исследований при определении теплот газофазовых и гетерогенных реакций обычно стараются сочетать расчеты по II и III законам.

Часто определение энтальпий реакций по II закону основывается на измерении отношений ионных токов — это так называемые измерения со стандартом. Например, теплота сублимации [X]=X может быть найдена из измерений температурной зависимости отношения $\dfrac{I_{X^+}}{I_{A^+}}$:

$$\Delta H^0_{S,X} = \Delta H^0_{S,A} - R\,\frac{d\ln\left(\dfrac{I_{X^+}}{I_{A^+}}\right)}{d\left(\dfrac{1}{T}\right)},$$

где I_{X^+}, I_{A^+} — ионные токи из молекул исследуемого вещества X и стандарта A, $\Delta H^0{}_{S,X}$ $\Delta H^0{}_{S,A}$ — энтальпии сублимации X и A. Предполагается, что величина $\Delta H^0{}_{S,A}$ хорошо известна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПАРА ТРУДНОЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Все существующие экспериментальные установки включают пять основных узлов: источник молекулярного пучка, ионизационную камеру, масс-анализатор, детектор и устройство, позволяющее перекрывать доступ молекулярного пучка в ионизационную камеру. Источником молекулярного пучка в подавляющем большинстве случаев служит эффузионная камера с системой нагрева, измерения и стабилизации температуры.

Для нагрева эффузионной камеры используется электронная бомбардировка или радиационный нагрев; температура камеры

измеряется термопарами или оптическими пирометрами. Между испарителем и ионной оптикой расположен защитный экран, охлаждаемый водой, а в некоторых случаях и жидким азотом, который предохраняет ионную оптику от нагревания. В целом конструкция испарителя не отличается от обычного оформления эффузионных экспериментов.

До настоящего времени в экспериментальных установках используются два варианта взаимного расположения молекулярного, электронного и ионного пучков. В одном из вариантов все три пучка взаимно перпендикулярны. Вектор молекулярного пучка совпадает по направлению с вектором напряженности магнитного поля и параллелен коллимирующим щелям ионного источника. В этих конструкциях эффузионная камера находится под ионизационной коробочкой в вертикальном положении. Над ионизационной коробочкой располагается ловушка, на которой конденсируется молекулярный пучок после прохождения области ионизации. Обычно эффузионный блок удален от области ионизации на 50—70 мм, имеет автономную высоковакуумную откачку и может быть нагрет до 2500°C.

Недостатки данной конструкции — большое расстояние между молекулярным источником и областью ионизации, а также относительно меньшая эффективность ионизации в связи с тем, что электронный луч направлен перпендикулярно, а не вдоль выходной щели ионизационной камеры.

В другом варианте молекулярный и ионный пучки соосны, а электронный направлен вдоль выходной щели ионного источника, что повышает эффективность ионизации и дает выигрыш в чувствительности в 2—3 раза. При этом удается приблизить испаритель к области ионизации на расстояние 14—20 мм, что повышает чувствительность примерно на порядок. Недостатки связаны с напылением вещества на ионно-оптическую систему источника.

Проблема фона в высокотемпературной масс-спектрометрии является одной из центральных, так как нагрев вызывает обильное выделение газа из всех конструктивных элементов испарителя. На практике это приводит к тому, что измеряемый сигнал всегда представляет собой сумму полезного и фонового. Полезный сигнал — это доля ионного тока, образованного за счет ионизации молекулярного пучка. Фоновым сигналом называют часть ионного тока с тем же самым отношением m/e, образованную за счет ионизации остаточных газов.

Для того чтобы отличить полезный сигнал от фонового, используют подвижную заслонку, которая позволяет перекрывать доступ молекулярного пучка в ионизационную камеру. При этом полезный сигнал находят как разность между полным (положение заслонки «открыто») и фоновым сигналами (положение заслонки «закрыто»). Приборы высокого разрешения позволяют раздельно измерять фоновый и полезный сигналы, несмотря на совпадение их массовых чисел. Однако примеры таких измере-

ний немногочисленны в связи с потерей чувствительности аппаратуры и высокой стоимостью приборов высокого разрешения. Подвижная заслонка имеет и вторую важную функцию в высокотемпературном эксперименте — с ее помощью устанавливается место, откуда испаряется вещество.

Имеется несколько причин, которые приводят к тому, что помимо эффузионного отверстия появляются дополнительные источники молекулярного пучка. Такими источниками могут быть, во-первых, внешняя поверхность эффузионной камеры, во-вторых, пространство между эффузионной камерой и теплозащитными (радиационными) экранами и, в-третьих, прогреваемые детали конструкции, на которых вещество может конденсироваться и вновь испаряться при росте температуры.

Второй и третий источники молекулярного пучка могут быть устранены эффективной откачкой из области между эффузионной камерой и защитными экранами и правильной юстировкой коллимирующих щелей. Наибольшие неприятности вызывает испарение с поверхности вокруг эффузионного отверстия. Такая ситуация возникает, когда исследуемое вещество смачивает поверхность эффузионной камеры и частично «выползает» через эффузионное отверстие на поверхность камеры. Испарение его с поверхности приводит к завышению полезного сигнала и в конечном итоге к неверным результатам.

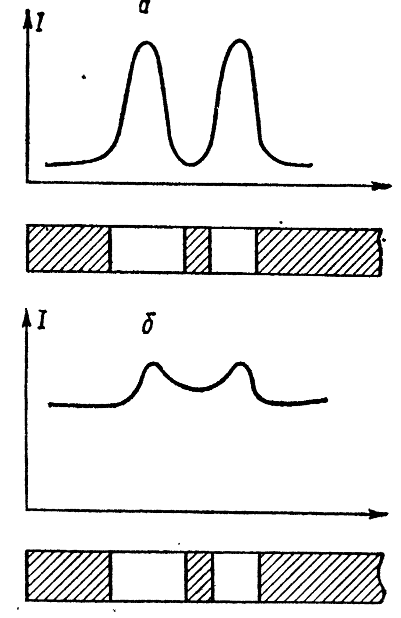


Рис. III—18. Величина измеряемого сигнала в зависимости от расположения заслонки относительно эффузионного отверстия. Объяснения в тексте

Для того чтобы исключить ошибки, связанные с посторонними молекулярными источниками, сигнал которых исчезает в положении заслонки «закрыто», были предложены заслонки усложненного профиля. Профиль заслонки рассчитывается таким образом, чтобы в положении «закрыто» перекрывался молекулярный поток, идущий из эффузионного отверстия, в то время как поток с поверхности вокруг отверстия мог беспрепятственно поступать в область ионизации. На рис. III—18 представлен один из вариантов подвижной заслонки и величина измеряемого сигнала в зависимости от ее положения.

Рис. III—18, а соответствует случаю, когда источником всего сигнала является камера Кнудсена. При этом величины полезного сигнала из «широкого» и «узкого» окна заслонки совпа-

дают, как совпадают и величины фонового сигнала, полученные при полном перекрывании молекулярного пучка и при перекрывании его «ленточкой» заслонки. На рис. III—18, б показан случай, когда преобладает посторонний сигнал и перекрывание молекулярного пучка «ленточкой» не приводит к исчезновению сигнала.

Два последующих узла — масс-анализатор и детектор — не имеют особенностей, присущих только высокотемпературным исследованиям. Измерение ионных токов производится электрометрическими усилителями, электронными умножителями и накопительными устройствами, которые позволяют выделять полезный сигнал при высоком уровне фона. При использовании умножителей приходится учитывать коэффициент вторичной эмиссии при соударении ионов с поверхностью первого диода и вводить коэффициент γ в уравнение (III—41). Так как коэффициент γ различен для различных ионов, то отношение $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ обычно получают последовательным измерением отношения сигналов на электрометре и на умножителе. Естественно, что эта операция выполняется при достаточно высоких интенсивностях сигналов, когда возможны измерения на электрометре.

Любой тип масс-анализатора пригоден для высокотемпературных исследований с тем лишь дополнением, что проблема чувствительности здесь намного важнее проблемы разрешения. Картина в какой-то степени обратная положению в органической масс-спектрометрии, где необходимо разрешать дублеты, чтобы отличить атом азота от группы CH_2, атом кислорода от группы CH_4 и т. д. Такие проблемы редко возникают при высокотемпературных исследованиях. Имеются лишь единичные работы, выполненные на масс-спектрометрах с двойной фокусировкой.

Детальное описание установок для масс-спектральных термодинамических исследований дано в работе [14].

Литература

1. Инграм М., Драуарт Дж. — В кн.: Исследования при высоких температурах. М., 1962, с. 274—313.
2. Schram B. L., van der Well M. J., de Heer F. J. e. a. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 49—54.
3. Месси Г., Бархоп Е. Электронные и ионные столкновения. М., 1958.
4. Wigner E. P. — Phys. Rev., 1948, vol. 73, p. 1002—1005.
5. Brion C. E., Thomas G. E. — Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 1969, vol. 2, p. 414—418.
6. Wannier G. H. — Phys. Rev., 1953, vol. 90, p. 617—623.
7. Brion C. E., Thomas G. E. — Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 1968, vol. 1, p. 215—220.
8. Rosenstock H. M., Botter R. — In: Proceedings of Int. Conf. on Mass Spectrometry Kyoto, 1969, p. 791.
9. Morrison J. D. — In: Mass Spectrometry / Ed. A. Massoll. L., 1972, p. 25—54.
10. Otwos J. W., Stevenson D. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78 p. 536—541.
11. Mann J. B. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 1646—1651.
12. Drowart J., Goldfinger P. — Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1967, Bd 6, p. 581—597.
13. Pottie R. F. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 916—922.
14. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л., 1976.
15. Morrison J. D., Nicholson A. J. C. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, p. 1320—1323.
16. Buckingam J. D. — Brit. J. Appl. Phys., 1965, vol. 16, p. 1821—1824.
17. Dorman F. M., Morrison J. D. — J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, p. 575—581.
18. Fox R. E., Mickam W. M., Grove D. J. e. a. — Rev. Sci. Instr., 1955, vol. 26, p. 1101—1106.
19. De Corpo J. J., Franclin J. L. — J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 1885—1888.
20. Winters R. E., Collins J. H., Couchence W. L. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 1931—1937.
21. Горохов Л. Н. Развитие методов высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамические исследования соединений щелочных металлов. Автореф. докт. дис. М., 1972.
22. Акишин П. А., Горохов Л. Н. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1960, № 5, с. 3—6.
23. Franklin J. L., Hierl P. M., Whan D. M. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 3148—3153.
24. Pabst R. E., Benner S. L., Margrave J. L. e. a. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, p. 1550—1557.
25. Bennet S. L., Margrave J. L., Franklin J. L. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, p. 1647—1653.
26. Wang J. L., Margrave J. L., Franklin J. L. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 2158—2162.
27. Haney M. A., Franklin J. L. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 4093—4099.
28. Stauton H. E., Monahon J. E. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 3694—3700.
29. Magsten N. — Ref. Mod. Phys., 1951, vol. 23, p. 185—189.
30. Stanton M. E., Woxler S. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 2959—2968.
31. Molmes J. L., Benoit F. M. — In: Mass Spectrometry / Ed. A. Massob. L., 1972, p. 259—300.
32. Бейнон Д. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., 1964.
33. Sidorov L. N., Minaeva I. I., Zasorin E. Z. e. a. — High Temp. Sci., 1980, vol. 12, p. 175—196.
34. Михайлов В. И., Гельман Ю. А., Зацеляпин А. М. — Журн. физ. химии, 1971, т. 45, с. 1260—1261.
35. Панченко Ю. Г., Ходеев Ю. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н.— Журн. физ. химии, 1974, т. 47, с. 1295—1296.
36. Горохов Л. Н. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., мех., физ. химия, 1958, с. 231—233.
37. Акишин П. А., Белоусов В. И., Сидоров Л. Н. — Журн. неорг. химии, 1963, т. 8, с. 1520—1522.
38. Алиханян А. С., Шольц В. Б., Сидоров Л. Н. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1972, с. 639—644.
39. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. 3-е издание. Под ред. В. П. Глушко. М., 1978.
40. JANAF Thermochemical Tables, 2—nd Edition, Washington, 1971, and Supplement 1974. — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, vol. 3, p. 312—480; Supplement 1975 — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1975, vol. 4, p. 1—175; Supplement 1978 — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1978, vol. 7, p. 793—940; Supplement 1982 — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982, vol. 11, p. 695—940.

Глава IV

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ГЕТЕРОГЕННЫМ ИСТОЧНИКОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА

До сих пор мы рассматривали экспериментальные установки, в которых обязательно присутствовали две составные части: ячейка Кнудсена как источник молекулярного пучка и масс-спектрометр для анализа продуктов эффузии. Если добавить третий элемент — приспособление для прямого ввода газообразного вещества в ячейку — получится прибор для масс-спектральных термодинамических исследований в условиях напуска. В эксперименте газ или высокотемпературный пар поступает по соединительной трубке в нагретую ячейку, взаимодействует там с веществом или материалом ячейки, давая газообразные продукты, которые затем подвергаются масс-спектральному анализу. Д. Л. Хильденбранд [1] удачно назвал ячейку с напуском «гетерогенным источником молекулярного пучка».

Цель напуска — изучение газовых и гетерогенных равновесий, недоступных для исследования в насыщенных парах, т. е. по обычной методике высокотемпературной масс-спектрометрии. Конечно, пары неорганических соединений достаточно богаты молекулярными формами и трудно поручиться, что некое интересующее нас равновесие никак нельзя наблюдать в насыщенном паре. Однако во многих случаях напуск полезен. Он дает возможность получить «нужные» молекулы, осуществить генерацию «нужных» равновесий.

Рассмотрим, например, гетерогенное равновесие

$$PtF_4 + [Pt] \rightleftarrows 2PtF_2. \qquad (IV-1)$$

В кнудсеновских условиях оно наблюдается при температуре около 1000 K, в то время как единственный известный твердый фторид платины — PtF_4 — разлагается на платину и фтор уже при 850 K. Таким образом, получить газообразные фториды платины в насыщенном паре при $T=1000$ K не удается. Авторы работы [2] для изучения равновесия (IV—1) проводили прямой напуск газообразного фтора в платиновую ячейку и регистрировали молекулы PtF_2 и PtF_4 в интервале 956—1039 K.

Первые публикации, описывающие эксперименты с использованием напуска (в основном, двойной эффузионной камеры), появились в 50-х гг. [3—6]. К настоящему времени опубликовано более пятидесяти подобных работ. Как правило, они посвящены определению энтальпий образования газовых молекул. Часто в эксперименте возникает возможность одновременного определения серии величин — энергий последовательного разрыва связи (например, в системах Mo—F [7]; W—F [8]). Только с помощью гетерогенного источника удалось получить энтальпии образования для ряда неустойчивых галогенидов [9, 10] и гидроокисей [3, 4, 6]. Эти величины играют заметную роль в таких областях технологии, как очистка металлов, напыление пленок, газификация топлива, при работе разрядных ламп и ламп накаливания. Заметим, что гетерогенный источник молекулярного пучка практически позволяет моделировать процесс газификации.

В 1969 г. Бэтти и Стикки [11] предложили простую квазиравновесную модель взаимодействия газа с открытой поверхностью при низких давлениях ($p<10$ Па). Представления Бэтти и Стикки оказались очень полезными для исследователей, работающих с гетерогенным источником. Во-первых, получили объяснение некоторые явления, наблюдавшиеся в эффузионной ячейке при напуске, во-вторых, появилась возможность использовать результаты термодинамических исследований для описания реальной, открытой газификации. У квазиравновесной модели есть как сторонники [1, 7, 8], так и противники [12, 13]. Однако можно сказать, что она дает верные результаты при описании взаимодействия галогенидов и кислорода со многими металлами.

В последние годы масс-спектральные термодинамические исследования с гетерогенным источником интенсивно ведутся в Стэндфордском исследовательском институте в США (Д. Хильденбранд с сотрудниками). Именно работы Д. Хильденбранда постепенно превращают «ячейку с напуском» в устоявшуюся, отлаженную методику. В СССР подобные работы систематически ведутся на химических факультетах МГУ и ЛГУ.

АППАРАТУРА И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ

Простейший вариант «гетерогенного источника молекулярного пучка» — двойная эффузионная ячейка (см. рис. I—6). Ее работа описана в главе I (с. 21). На рис. IV—1 показан гетерогенный источник с напуском газа. Основные детали этого аппарата: внешний резервуар, трубка, по которой поступает газ, дозирующий вентиль и различные приспособления, задерживающие газ в ячейке, увеличивающие число активных столкновений «конденсированная фаза—газ». Количество таких столкновений Z определяется формулой $Z=\frac{s_{пв}}{s_{эф}}$, где $s_{пв}$ — полная площадь внутренней поверхности ячейки, $s_{эф}$ — сумма площадей эффузионного отверстия и отверстия для напуска.

На рис. IV—2, а, б для примера показаны два вида задерживающих приспособлений: «лабиринт» и «последовательность перегородок».

По сравнению с обычной методикой высокотемпературной

масс-спектрометрии при работе с гетерогенным источником добавляются две нестандартные процедуры:

а) доказательство наличия термодинамического равновесия;
б) измерение давления напускаемого газа в ячейке.

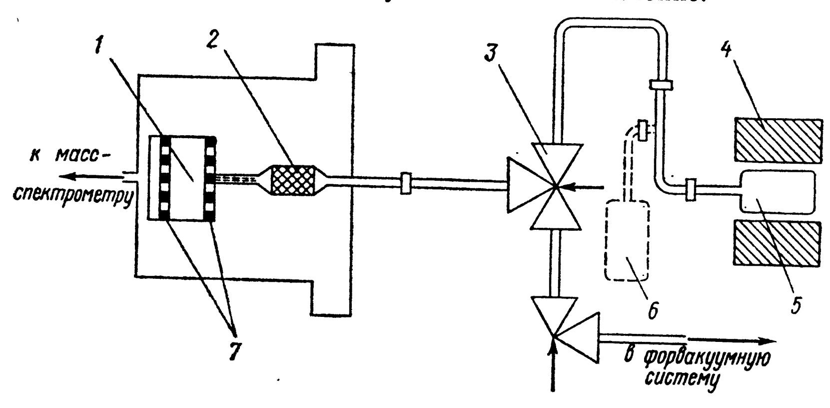


Рис. IV—1. Гетерогенный источник с напуском фтора: *1* — эффузионная камера, *2* — температурная развязка, *3* — дозирующий вентиль, *4* — печь, *5* — реактор, *6* — баллон с фтором, *7* — решетчатые пластины

Трудности с измерением давления возникают в тех случаях, когда напускается действительно газ (O_2, F_2, H_2). В отличие от высокотемпературного пара газ не конденсируется на внутренних поверхностях испарителя, источника и масс-спектрометра.

Газовые молекулы могут обойти подвижную заслонку, удариться о внутреннюю поверхность и попасть в ионизационную коробочку. В результате наблюдаются интенсивные пики, например O_2^+, O^+, F^+, F_2^+, слабо реагирующие на перемещение подвижной заслонки. По ним трудно судить о давлении газа внутри ячейки. С этим явлением приходится считаться даже при лучших современных скоростях откачки.

а б

Рис. IV—2. Задерживающие приспособления: *а* — «лабиринт», *б* — «последовательность перегородок»

Самый разумный способ преодолеть эти трудности — отказаться от исследования реакций с непосредственным участием напускаемого газа и подобрать другие равновесия, устанавливающиеся при напуске. Если все-таки нельзя обойтись без реакций с напускаемым газом, используют один из следующих приемов.

На напускной линии за вентилем устанавливается манометр [5]. Показания манометра (с поправкой на проводимость напускного отверстия ячейки) принимаются за давление газа внутри ячейки.

Авторы работ [14—21] изучали температурную зависимость константы равновесия при условии постоянства давления газа внутри ячейки [21] или постоянства скорости напуска [14—20]. В первом случае исследовалась реакция

$$[MnF_3] + \frac{1}{2} F_2 \rightleftarrows MnF_4 \qquad (IV-2)$$

при напуске F_2 в ячейку, содержащую MnF_3. Константа равновесия K_p (IV—2) имела вид

$$K_p\,(IV-2) = \frac{p_{MnF_4}}{p_{F_2}^{\frac{1}{2}}},$$

а при условии $p_{F_2} = \text{const}$

$$d\ln\frac{K_p(IV-2)}{dT} = d\ln\frac{I_{MnF_4^+}T}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}.$$

Теперь для нахождения ΔH^0_T реакции (IV—2) измерения $I_{F_2^+}$ не требуется. Постоянство давления p_{F_2} контролировалось по ионному току

$$I_{F_2^+}\,(I_{F_2^+}T = \text{const},\ p_{F_2} = \text{const}).$$

Условие постоянства напуска газа дает следующие соотношения. Поскольку

$$p_A = (2\pi R)^{\frac{1}{2}} \rho_A\,(Ls)^{-1} \sqrt{\frac{T}{m_A}},$$

где p_A — давление напускаемого газа А внутри ячейки, ρ_A — поток газа (мол/с), покидающий камеру в единицу времени, L — коэффициент Клаузинга, s — площадь эффузионного отверстия, m_A — молекулярная масса А, то при постоянстве напуска получаем [1]

$$p_A = kT^{\frac{1}{2}}, \qquad (IV-3)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

[1] Выражение (IV—3) справедливо, если давление напускаемого газа А значительно больше (более, чем на порядок) давления продуктов химической реакции А со стенками. Например, в реакции (IV—4) $p_{O_2} \gg p_{PtO}$.

Теперь для константы равновесия реакций

$$[\mathrm{Pt}] + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightleftarrows \mathrm{PtO} \qquad (\mathrm{IV—4})$$

и

$$\mathrm{GeO_2} \rightleftarrows \mathrm{GeO} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \qquad (\mathrm{IV—5})$$

получаем соответственно

$$K_p\,(\mathrm{IV—4}) \sim (I_{\mathrm{PtO^+}} \cdot T^{\frac{3}{4}}),$$

$$K_p\,(\mathrm{IV—5}) \sim \left(\frac{I_{\mathrm{GeO^+}}}{I_{\mathrm{GeO_2^+}}} \cdot T^{\frac{1}{4}}\right).$$

Температурная зависимость $\ln I_{\mathrm{PtO^+}} \cdot T^{\frac{3}{4}}$ и $\ln \frac{I_{\mathrm{GeO^+}}}{I_{\mathrm{GeO_2^+}}} \cdot T^{\frac{1}{4}}$ дает энтальпии реакции (IV—4) и (IV—5), при этом удается обойтись без прямого измерения $\mathrm{O_2}$. Постоянство напуска газа контролируется с помощью манометра или расходомера.

При работе с гетерогенным источником молекулярного пучка наличие равновесия приходится экспериментально проверять в каждом конкретном случае. В литературе можно найти четыре способа доказательства наличия равновесия, три из них заключаются в сравнении данных, полученных: а) при различных величинах эффузионного отверстия; б) по второму и третьему закону; в) с напуском и без напуска, т. е. с помощью обычной эффузионной ячейки. Четвертый способ сводится к непосредственной проверке равновесия по закону действия масс. Первые два приема, по-видимому, мало эффективны. Третий достаточно надежен, однако далеко не всегда им можно воспользоваться, т. е. воспроизводить нужное равновесие в обычной эффузионной ячейке. Предпочтение следует отдать четвертому способу.

Таблица IV-1

Проверка наличия равновесия в реакции (IV-6), $T = 440\,K$

$I_{\mathrm{MoF_6^+}}$	$I_{\mathrm{MoF_5^+}}$	$\frac{I_{\mathrm{MoF_5^+}}}{I^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6^+}}} \cdot 10^3$
11,3	0,047	6,28
12,4	0,051	6,26
36,4	0,151	7,55
45,0	0,162	6,79
50,5	0,191	7,27
106,1	0,365	7,48

В качестве примера проверки по закону действия масс рассмотрим работу Д. Л. Хилденбранда [1]. При напуске гексафторида молибдена в молибденовую эффузионную ячейку проверялось наличие равновесия

$$\frac{5}{6}\mathrm{MoF_6} + \frac{1}{6}[\mathrm{Mo}] = \mathrm{MoF_5}, \qquad (\mathrm{IV—6})$$

$$K_p\,(\mathrm{IV—6}) = \frac{p_{\mathrm{MoF_5}}}{p^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6}} \cdot a^{\frac{1}{6}}_{\mathrm{Mo}}} = \frac{\mathrm{MoF_5^+}}{I^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6^+}} \cdot a^{\frac{1}{6}}_{\mathrm{Mo}}}.$$

Меняя величину напуска $\mathrm{MoF_6}$, авторы получили значения интенсивности $I_{\mathrm{MoF_5^+}}$ и $I_{\mathrm{MoF_6^+}}$, различающиеся на порядок (табл. IV—1). При этом следили за постоянством $\frac{I_{\mathrm{MoF_5^+}}}{I^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6^+}}}$, которое пропорционально $\frac{p_{\mathrm{MoF_5}}}{p^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6}} \cdot a^{\frac{1}{6}}_{\mathrm{Mo}}}$ $(a_{\mathrm{Mo}} = 1)$.

Постоянство в пределах ошибок опыта, измеряемого $\frac{I_{\mathrm{MoF_5^+}}}{I^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6^+}}}$, указывает на то, что $\frac{p_{\mathrm{MoF_5}}}{p^{\frac{5}{6}}_{\mathrm{MoF_6}} \cdot a^{\frac{1}{6}}_{\mathrm{Mo}}}$ в ячейке действительно равно K_p (IV—6), т. е. равновесие (IV—6) достигнуто.

Разновидность того же подхода — исследование одного равновесия в условиях напуска различных агентов. Так действовали

Таблица IV-2

Исследование равновесия $\mathrm{BF} + \mathrm{CaF} \rightleftarrows \mathrm{BF_2} + \mathrm{Ca}$

T, K	$I_{\mathrm{BF^+}}$	$I_{\mathrm{BF_2^+}}$	$I_{\mathrm{Ca^+}}$	$I_{\mathrm{CaF^+}}$	K_p	ΔH^0_{298}, ккал/моль
			напуск $\mathrm{BF_3}$			
1615	35,2	0,11	0,396	5,55	2,25	16,4
1615	33,6	0,120	0,291	4,50	2,31	16,3
1668	47,2	0,165	0,77	10,3	2,64	16,5
1668	47,6	0,192	0,65	10,2	2,57	16,5
1696	80,4	0,279	3,12	38,4	2,82	16,5
						$\Delta H^0_{298,\mathrm{ср}} = 16{,}4$
			напуск $\mathrm{SF_6}$			
1652	42,4	0,222	0,315	5,52	2,98	15,8
1659	16,6	0,063	0,036	0,501	2,73	16,2
1659	17,0	0,066	0,036	0,492	2,70	16,1
1695	27,5	0,105	0,168	0,98	3,28	16,0
						$\Delta H^0_{298,\mathrm{ср}} = 16{,}0$

Примечание. Интенсивность ионных токов в условных единицах.

авторы одной из первых работ по напуску Чапка, Берковиц и Месши [10], наблюдавшие газовое равновесие

$$CH + CH_3 \rightleftarrows 2CH_2$$

при напуске в графитовую ячейку CH_3COCH_3, C_2H_4, H_2, CH_4, CH_3I, CH_2I_2 и смеси $CH_3I + CH_4$. В работе [22] равновесие

$$BF + CaF \rightleftarrows BF_2 + Ca$$

изучалось при напуске в молибденовую эффузионную ячейку, содержащую твердую смесь CaF_2 и B, газообразных BF_3 и SF_6. Результаты измерений приведены в табл. IV—2.

Совпадение полученных значений K_p и ΔH^0_{298} для реакции доказывает, что при напуске как BF_3, так и SF_6 достигалось состояние термодинамического равновесия. Причем при напуске SF_6 система шла к равновесию как бы снизу, от твердого бора к BF и BF_2, а в другом случае сверху — от трифторида бора BF_3 к тем же продуктам. Этот способ проверки можно сравнить с классическим приемом — достижением термодинамического равновесия с различных сторон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При работе с гетерогенным источником молекулярного пучка главная трудность связана с установлением термодинамического равновесия внутри эффузионной ячейки. Для обычной ячейки Кнудсена существует общепринятый критерий: если отношение площади испарения к площади эффузии превышает 100—400, считается, что термодинамическое равновесие во всех газовых и гетерогенных реакциях внутри ячейки достигнуто. Более сложные случаи подробно разобраны в работе [23].

Для гетерогенного источника подобного критерия нет. Фактически нужно доказывать наличие равновесия в каждой исследуемой реакции, иначе результат оказывается под сомнением. Перед тем как анализировать возможные причины отклонения от равновесия, познакомимся с экспериментальными данными, полученными с помощью гетерогенного источника молекулярного пучка. Результаты опубликованных работ (табл. IV—3) можно, пожалуй, кратко суммировать так:

1. Реакции в гетерогенном источнике делятся на два типа [1]: I — реакции с непосредственным участием напускаемого газа B_2 (реакции (1), (2), (3), (6) в табл. IV—3), II — реакции без непосредственного участия B_2 (реакции (4), (5), (7) в табл. IV—3).

2. Достигнуть равновесия в реакциях первого типа достаточно сложно. В табл. IV—3 приведены результаты ошибочных измерений [24]. Отметим, что во всех случаях наблюдается одно и то же отклонение — измеряемое давление p_{B_2} в ячейке как бы «завышено», а константы равновесий типа (2), (3) и абсолют-

Таблица IV-3

Результаты масс-спектральных исследований с гетерогенным источником молекулярного пучка

№	Исследуемая реакция	T, K	Тип равновесия	Метод проверки равновесия	Результат проверки равновесия	Примечания	Литературный источник
1	$[Me] + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows MeO$ (Me = Ru, Rh, Pt, Os, Ir)		I, напуск O_2	изменение Z	устанавливалось		[14—20]
2	$Ge + SiO \rightleftarrows GeO + Si$	1500	I, двойная ячейка, напуск GeO	сравнение с обычной ячейкой	не устанавливалось	избыток напускаемого газа	[24]
3	$\frac{5}{6} MoF_6 + \frac{1}{6} Mo \rightleftarrows MoF_5$	440	I, напуск MoF_6	закон действия масс	устанавливалось		[1]
4	$WF_4 + WF_2 \rightleftarrows 2WF_3$		II, напуск WF_6, SF_6	закон действия масс; достижение равновесия с разных сторон	устанавливалось		[8]
5	$C_2H + C_2H_2 \rightleftarrows CH_3 + C_3$	2050	II, напуск H_2 в графитовый тигель	сравнение с лит. данными	не устанавливалось	избыток CH_3, C_3, C_2H_2	[28]
6	$[C] + H_2 \rightleftarrows CH_2$	2400	I, напуск H_2		устанавливалось		[10]
7	$CH + CH_3 \rightleftarrows 2CH_2$	2400	II, напуск CH_4, CH_3, CH_2, I в графитовый тигель	достижение равновесия с разных сторон	устанавливалось	избыток CH, CH_3, CH_2 по сравнению с H_2 и H	[10]
8	$PtF_4 + XeF_4 \rightleftarrows PtF_6 + XeF_2$	550	II, напуск XeF_6	закон действия масс	устанавливалось	не устанавливалось равновесие $2F \rightleftarrows F_2$	[29]

ные величины энтальпий образования продуктов «занижены» по сравнению с истинными равновесными значениями.

Предложен метод кинетических исследований VLPP (пиролиз при очень низких давлениях), основанный на отсутствии химического равновесия первого типа [25]. Есть, однако, примеры, когда наличие равновесия в реакциях первого типа доказано (см. реакцию (1) в табл. IV—3). С помощью реакций первого типа определены энтальпии образования для газообразных молекул HBO_2, LiOH, BeCl, BH и др. В случае HBO_2 величина ΔH_f^0 согласуется с результатами, полученными независимыми методами [5, 27].

3. Равновесие в реакциях второго типа, как правило, достигается. Сообщений о явно неравновесных измерениях здесь нет. Для экспериментального изучения особенно удобны гомогенные равновесия типа (4) и (7) в табл. IV—3. В этих реакциях не участвует материал ячейки (ср. с реакцией (3)) и для расчета константы равновесия не требуется знания активности a_A.

В некоторых работах [28, 29] наблюдалась более сложная картина: для части реакций даже второго типа устанавливались стационарные концентрации, далекие от равновесных.

Литература

1. Hildenbrand D. L. — In: Proceedings of the 10th Materials Research Symposium / Ed. J. W. Hastie. Washington, 1979, p. 171—181.
2. Сидоров Л. Н., Никитин М. И., Коробов М. В. — Докл. АН СССР, 1969, т. 248, с. 1387—1391.
3. Berkowitz J., Meschi D., Chupka W. S. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 533—540.
4. Schoonmaker R. C., Porter R. F. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 64, p. 457—461.
5. Meschi D., Chupka W. A., Berkowitz J. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 530—533.
6. Stafford F. E., Berkowitz J. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 2963—2969.
7. **Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, p. 614—618.**
8. Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 62, p. 3074—3079.
9. Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 50, p. 5350—5355.
10. Chupka W. A., Berkowitz J., Meschi P. — Adv. Mass Spectrom., 1963, vol. 2, p. 99—109.
11. Batty J. C., Stickney R. W. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 4475—4484.
12. Burns R. P., Blaz H. L. — Adv. Mass Spectrom., 1966, vol. 5, p. 462—464.
13. Rosner P. E., Allendorf H. D. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 308.
14. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. E. — In: Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry, Adv. in Chemistry. Ser. 72. Washington, 1968, p. 101—114.
15. Norman J. H., Saley H. G., Bell W. E. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 662—663.
16. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. R. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 1373—1376.
17. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. E. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 3686—3889.

18. Grimley R. J., Burns R. P., Ingram M. G. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 33, p. 308—309.
19. Norman J. H., Staley H. G., Bell W. E. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 1123—1124.
20. Stakey H. G., Norman J. H. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1969, vol. 2, p. 35—43.
21. Ehlert J. C., Hsia M. — J. Fluorine Chem., 1972/1973, vol. 2, p. 33—43.
22. Lau K. H., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 4928—4931.
23. Motzfeldt K. — J. Phys. Chem., 1955, vol. 59, p. 139—143.
24. Hildenbrand D. L., Murad E. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 807—811.
25. Golden D. W., Spones G. N., Benson S. W. — Angew-Chem., Intern. Editon, 1973, vol. 12, p. 534—42.
26. JANAF Thermochemical Tables, Second Ed. / Ed. by D. R. Stull, H. Prophet. Washington, 1971.
27. White D., Mann D. E., Walsh P. e. a. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, 488—492.
28. Steck J., Pressley G., Lin J., Stafford F. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 3196—3207.
29. Коробов М. В., Бондаренко А. А., Никулин В. В., Сидоров Л. Н. — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии. Л., 1981, с. 114.
30. Nordine P. C. — J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, p. 498—508.

Глава V

ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Исследования двух- и трехкомпонентных систем (системы с бóльшим числом компонентов до сих пор не изучались) начались уже в первые годы развития высокотемпературной масс-спектрометрии [1]. В середине 60-х гг. в этих исследованиях сложилось два направления.

Первое направление сосредоточилось на определении активностей независимых компонентов a_i и теплот смешения $\overline{\Delta H_i}$. Были выработаны специальные методические приемы. Основной вклад в развитие этих работ внесли Белтон и Фруэхан [2] и Некель и Вагнер [3]. Объектом исследования здесь чаще всего служили двойные металлические системы с простейшим составом газовой фазы. Как правило, насыщенный пар содержал лишь атомы металлов компонентов.

Второе направление можно назвать изучением двухкомпонентных систем со сложным молекулярным составом насыщенного пара (например, система $KF—ZrF_4$, где присутствуют газовые молекулы пяти видов). Особенности объектов определили методический подход. Здесь на первый план вышла чисто масс-спектральная проблема — расшифровка масс-спектра, а затем — определение качественного и количественного состава насыщенного пара. Активности независимых компонентов также могут быть получены, но лишь в результате многоступенчатой расчетной процедуры. Для исследования таких систем был разработан метод изотермического испарения [4, 5].

В последнее время масс-спектральные термодинамические исследования двух- и трехкомпонентных систем продолжаются. Опубликованы обзоры [6], посвященные определению активностей и исследованию систем со сложным составом пара [7, 8]. Большинство работ связано с различными потребностями металлургии (двойные и тройные металлические сплавы, шлаки, фторидные системы, системы, содержащие алюминий, и т. п.).

Из других объектов исследования отметим полупроводниковые системы и окисные стекла.

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

МЕТОДИКА, ОСНОВАННАЯ НА УРАВНЕНИИ ГИББСА—ДЮГЕМА

При определении термодинамической активности a_i высокотемпературная масс-спектрометрия выступает как вариант классического «метода давления пара». Основное уравнение «метода давления пара»:

$$a_i = p_i/p_i^0, \qquad (V—1)$$

где p_i, p_i^0 — парциальные давления над исследуемым составом и чистым компонентом соответственно сочетается с «масс-спектральным»

$$p_i = k_i I_i T \text{ и } p_i^0 = k_i I_i^0 T, \qquad (V—2)$$

давая возможность сразу получить величину a_i.

Принципиальных сложностей здесь нет. Однако удобная и надежная методика определения должна обладать некоторыми дополнительными качествами. Во-первых, желательно, чтобы измеряемой в опыте величиной был не ионный ток I_i, а какое-либо отношение ионных токов I_i/I_j. Это позволит исключить флуктуации чувствительности в ходе опыта и, главное, при переходе от опыта к опыту. Во-вторых, хорошо бы избежать расчета промежуточных величин (например, парциальных давлений p_i, p_i^0) и прямо связать измеряемые отношения ионных токов с активностями.

Обоим этим условиям удовлетворяет предложенная Белтоном и Фруэханом [2] и Некелем и Вагнером [3] методика, основанная на использовании уравнения Гиббса—Дюгема, записанного через отношения ионных токов (сокращенно: методика Г.-Д./отношение соответствует английскому G.-D./ratio). Методика Г.-Д./отношение представляет собой, пожалуй, самую логичную процедуру прямого расчета активностей исходя из наиболее надежных экспериментальных данных — отношений ионных токов. Она привлекательна еще и потому, что использует ячейку Кнудсена и испаритель обычной конструкции.

Рассмотрим прежде всего вывод простейших расчетных уравнений Белтона и Фруэхана. Пусть имеется система A—B, насыщенный пар которой содержит молекулы (или атомы) A и B, а в масс-спектре регистрируются линии A^+ из A и B^+ из B. Уравнение Гиббса—Дюгема для системы A—B

$$N_A d \ln a_A + N_B d \ln a_B = 0$$

путем вычитания из обеих частей $N_B d \ln a_A$ приводится к виду

$$d \ln a_A = -N_B d \ln a_B/a_A; \quad N_A + N_B = 1. \qquad (V—3)$$

Используя затем выражения (V—1) и (V—2) и интегрируя их, получаем

$$\ln a_A(N_A) = -\int\limits_{N_A=1}^{N_A=N_A} N_B d\ln\left(\frac{I_{B^+}}{I_{A^+}}\right); \qquad (V-4)$$

$$d\ln p^0_A = d\ln p^0_B = 0.$$

Для определения активности компонента А для состава N_A необходимо измерить отношения ионных токов $\frac{I_{B^+}}{I_{A^+}}$ над рядом известных составов в интервале $N_A \leqslant N \leqslant 1$, а затем провести графическое интегрирование по уравнению (V—4).

Похожее уравнение было получено Некелем и Вагнером [3]. Однако здесь исходной точкой служили выражения для парциальных энергий Гиббса образования расплава $\Delta\bar{G}_A$ и $\Delta\bar{G}_B$

$$\Delta\bar{G}_A = RT\ln a_A;\ \Delta\bar{G}_B = RT\ln a_B$$

и интегральной энергии Гиббса образования расплава ΔG^0

$$\Delta G^0 = N_A\Delta\bar{G}_A + N_B\Delta\bar{G}_B = N_A RT\ln a_A + N_B RT\ln a_B.$$

Легко заметить, что

$$\frac{\partial\Delta G^0}{\partial N_A} = \Delta\bar{G}_A - \Delta\bar{G}_B = RT\ln\frac{a_A}{a_B} \qquad (V-5)$$

и

$$\overline{\Delta G}_B = \Delta G^0 - N_A\frac{\partial\Delta G^0_A}{\partial N_A}. \qquad (V-6)$$

Выражения (V—5), (V—1) и (V—2) дают возможность ввести в расчет отношение ионных токов

$$\frac{\partial\Delta G^0}{\partial N_A} = RT\ln\frac{I_{A^+}}{I_{B^+}} + C_A. \qquad (V-7)$$

Комбинируя затем (V—6) и (V—7) и интегрируя, получаем

$$\ln a_B(N_A) = \int\limits_{N_A=0}^{N_A=N_A}\left(\ln\frac{I_{A^+}}{I_{B^+}} + C_A\right)dN_A - N_A\left(\ln\frac{I_{A^+}}{I_{B^+}} + C_A\right), \quad (V-8)$$

$$C_A = \ln\frac{\sigma_B\cdot p^0_B}{\sigma_A\cdot p^0_A} = -\int\limits_0^1 \ln\frac{I_{A^+}}{I_{B^+}}dN_A,$$

где σ_A, σ_B — сечения ионизации А и В.

Уравнение Белтона и Фруэхана (V—4) получается из уравнения Некеля—Вагнера (V—8) при использовании тождества

$$\int\limits_A^B UdV \equiv UV|^B_A - \int\limits_A^B VdU.$$

Согласно методике Г.-Д./отношения мольные доли компонентов N_A, N_B определяются взвешиванием, отношения $\frac{I_{A^+}}{I_{B^+}}$ — в результате масс-спектральных измерений. Каждый опыт дает одно значение $\frac{I_{A^+}}{I_{B^+}}$, отвечающее начальному взвешенному составу N_A, N_B. A^+ и B^+ могут быть как осколочными, так и молекулярными ионами. Важно только, чтобы I_{A^+} и I_{B^+} были «чистыми» линиями, т. е. имели один источник происхождения.

Однако, если молекулярный состав насыщенного пара исследуемой системы сложен и в нем наряду с А и В есть молекулы полимеров A_n, B_m и смешанные ассоциаты A_pB_q, именно линии I_{B^+} и I_{A^+} могут оказаться составными и применение соотношений типа (V—4) и (V—8) затруднено. Белтон и Некель нашли возможность записать свои уравнения через отношения, включающие ионные токи $I_{A_2^+}$, $I_{B_2^+}$, I_{AB^+} из молекул A_2, B_2, AB.

Белтоном и Фруэханом получены уравнения для расчета коэффициента активности γ_A и парциальной теплоты смешения $\Delta\bar{H}_A(N_A)$. По определению

$$\gamma_A = \frac{a_A}{N_A};\quad \overline{\Delta H}_A = R\frac{d\ln a_A}{d(1/T)}.$$

Преобразование уравнения (V—4) дает

$$\ln\gamma_A(N_A) = -\int\limits_{N_A=1}^{N_A=N_A} N_B d\left[\ln\left(\frac{I_{B^+}}{I_{A^+}}\right) - \ln\left(\frac{N_B}{N_A}\right)\right], \quad (V-9)$$

$$\Delta\bar{H}_A(N_A) = -R\int\limits_{N_A=1}^{N_A=N_A} N_B d\left[\frac{d\ln\left(\frac{I_{B^+}}{I_{A^+}}\right)}{d(1/T)}\right].$$

Соответствующие выражения были выведены также Некелем и Вагнером [3]. На рис. V—1 приведен пример графического интегрирования уравнения (V—9) для системы Fe—Ni [2].

Исследования тройных систем пока немногочисленны. В работах Белтона и Фруэхана [12] и Некеля и Вагнера [13] приведено общее уравнение — аналог уравнения (V—4) для расчета активности в тройных системах с простым составом насыщенного пара. В работе [12] получено уравнение

$$\ln a_A(N_A, N_B) = -\sum_{j=2}^{j=3}\int\limits_{\substack{N_A=1\\ N_j=0}}^{\substack{N_A=N_A\\ N_j=N_B}} N_j d\ln\left(\frac{I_{j^+}}{I_{A^+}}\right).$$

Как видно, здесь для определения активности по методу Г.-Д./ /отношения нужны измерения трех «чистых» линий масс-спектра.

В ряде работ [14, 15] была решена задача — использовать методику Г.-Д./отношения для систем, где при простом составе

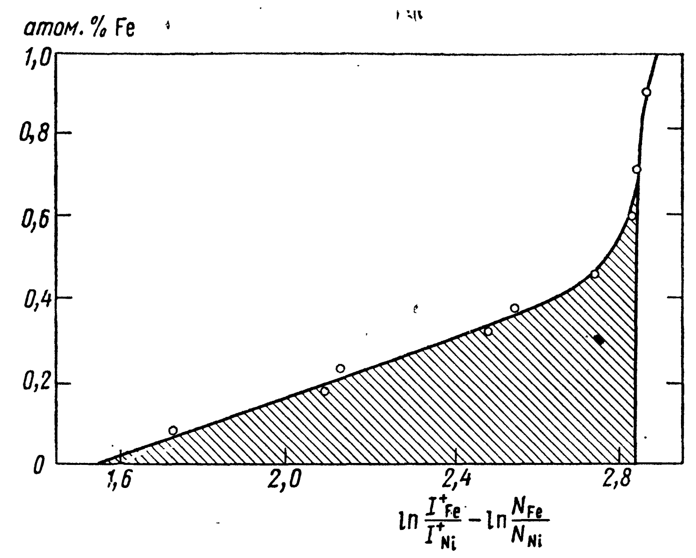


Рис. V—1. Графическое интегрирование уравнения (V—9) для системы Fe—Ni, B=Fe; A=Ni. Площадь заштрихованной области определяет коэффициент активности Ni при составе 80 мол. % Fe

пара из трех компонентов летучи только два и активность, следовательно, должна быть выражена через одно отношение ионных токов. Здесь расчетные уравнения получены для двух частных случаев:

а) при постоянной активности одного из компонентов,

б) при постоянной мольной доле одного из компонентов.

В работе [15] методика Г.-Д./отношения использовалась для изучения квазибинарной системы $^1/_2K_2O \cdot SiO_2 - {}^1/_2Na_2O \times \times SiO_2$.

МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Метод внутреннего стандарта основан на применении специальных кнудсеновских блоков, состоящих из двух или нескольких эффузионных ячеек. Здесь непосредственно используются уравнения (V—1) и (V—2).

В простейшем случае в одну из эффузионных ячеек помещается чистый компонент A, в другую — смесь A и B известного состава. В ходе опыта производится измерение отношения ионных токов:

$$I_{A^+A}(N_A = N_A)/I_{A^+A}(N_A = 1) = p_A(N_A = N_A)/p^0_A(N_A = 1). \quad (V—10)$$

Эффузионный блок, как правило, снабжен специальным устройством, позволяющим перемещать ячейки относительно ионизационной коробочки так, чтобы молекулярные потоки из разных ячеек не налагались и ионные токи $I_{A^+}(N_A = N_A)$ и $I_{A^+}(N_A = 1)$ измерялись независимо. Действие подобного устройства поясняется на рис. V—2.

Понятно, что без каких-либо принципиальных изменений можно применить методику для исследования трех- и более компонентных систем, в ходе одного опыта получать активность над несколькими составами и т. п. [16].

Методики внутреннего стандарта и Г.-Д./отношения наиболее часто применяются для определения активности. Полученные результаты неоднократно сравнивались с результатами ЭДС и калориметрических измерений. Как правило, наблюдается хорошее совпадение. Подробнее об этом можно прочитать в обзоре [6]; вопрос о точности получаемых значений активности обсужден в работе [8].

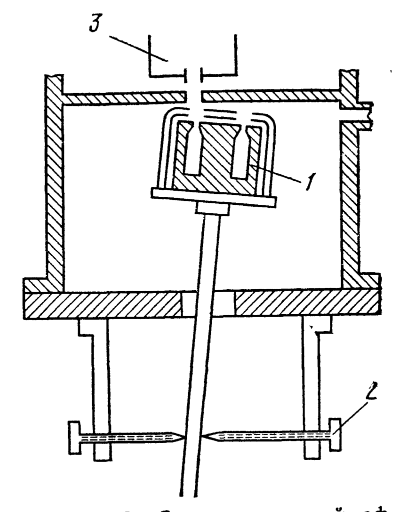


Рис. V—2. Схема сдвоенной эффузионной камеры для определения активности: *1* — эффузионная камера; *2* — механизм перемещения ячейки; *3* — ионизационная камера

ДРУГИЕ МЕТОДИКИ

В литературе можно встретить и некоторые другие методические приемы. В 1971 г. была напечатана работа Хаквордса и др. [17], где описано применение тройной ячейки (см. рис. I—6). В одну из нижних ячеек помещалась навеска исследуемой системы A—B известного состава N_A с изотопным соотношением A $\frac{\lambda_{A_1}}{\lambda_A}$. Во второй находился стандарт — чистый A с распределением изотопов $\frac{\lambda^0_{A_1}}{\lambda^0_A}$. (В одном случае изотопное распределение A было искусственно нарушено.) В опыте измерялось соотношение ионных токов изотопов $\frac{I_{A_1^+}}{I_{A^+}}$.

Выражение для активности a_A имело вид

$$a_A(N_A) = \left(\lambda^0_{A_1} \frac{I_{A^+}}{I_{A_1^+}} - \lambda^0_A\right) \Big/ \frac{h_{см}}{h_{ст}} \left(\lambda_A - \lambda_{A_1} \frac{I_{A^+}}{I_{A_1^+}}\right),$$

где $h_{см}/h_{ст} = S_{см}/S_{ст}$ — отношение проводимостей эффузионных

отверстий нижних камер со смесью и со стандартом соответственно.

Методика была успешно применена для систем Cu—Ni и Cu—Ti, однако больше не использовалась, видимо, в силу своей специфичности.

Техникой «мономер — димер» или **«мономер — олигомеры»** и т. п. называют частный случай методики Г.-Д. / отношения, когда измеряется отношение ионных токов $I_{A_2^+A_2}/I_{A^+A}$. Такое же уравнение можно получить, например, для димера и тетрамера:

$$a_A = \left[\left(\frac{I_{A_4^+}}{I_{A_2^+}}\right) \bigg/ \left(\frac{I^0_{A_4^+}}{I^0_{A_2^+}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Этот метод очень удобен и прост (в отличие от общего уравнения метода Г.-Д. / отношения здесь не требуется интегрирования), однако применять его удается нечасто. Системы, где в широком интервале составов можно было бы измерять чистые линии из мономера и олигомеров, редки.

Таблица V-1

Масс-спектрометрические методы определения активности

Метод	Комментарии
Г.-Д. / отношения	— Используются ячейки простейшей конструкции — Чтобы получить значение активности, нужно исследовать несколько составов — В паре должны присутствовать по крайней мере 2 молекулы — Если присутствуют молекулы A_n и A_m, расчет значительно упрощается — Проверка данных по уравнению Г.-Д. невозможна
Внутренний стандарт	— Нужны ячейки специальной конструкции — Нужен механизм для передвижения ячейки — Достаточно, чтобы летуч был только один компонент; если летучи оба компонента, возможна проверка по уравнению Г.-Д. — Каждое измерение дает значение активности — Метод легко распространить на системы с большим числом компонентов

Для регулярных растворов было предложено [17, 18] соотношение, связывающее коэффициент активности γ_A с отношением ионных токов I_{A^+}/I_{B^+}.

Поскольку

$$\ln \gamma_A = \Omega_{A,B} \cdot N_B, \text{ то } \Omega_{A,B}(N_B - N_A) = \ln\left(\frac{I_{A^+} \cdot N_B}{I_{B^+} \cdot N_A}\right) + C_n,$$

где Ω — параметр взаимодействия,

$$\text{а } C_n = \ln\left(\frac{\sigma_B \cdot p_B^0}{\sigma_A \cdot p_A^0}\right).$$

Угловой коэффициент линейной зависимости $(N_B - N_A) = f\left[\ln\left(\frac{I_{A^+} \cdot N_B}{I_{B^+} \cdot N_A}\right)\right]$ дает параметр взаимодействия $\Omega_{A,B}$ и, следовательно, γ_A. Поскольку здесь используются модельные представления, необходимо следить за правильным выбором стандартных состояний.

Последняя по времени методическая разработка — использование ион-молекулярных равновесий для определения активностей [19, 20]. Она подробно описана в главе VI.

В обзорах [6] и [8] можно найти полный перечень публикаций по определению активности масс-спектральным методом. В табл. V—1 мы постарались суммировать достоинства и недостатки основных методик: Г.-Д. / отношения и «внутреннего стандарта».

СИСТЕМЫ СО СЛОЖНЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ СОСТАВОМ ПАРА

В предыдущем разделе рассматривались методические подходы, которые используются в масс-спектрометрии при исследовании бинарных и тройных систем, для которых характерен относительно простой молекулярный состав насыщенного пара.

В парах систем со сложным молекулярным составом часто присутствуют от 3 до 10 различных видов молекул, которые условно подразделяются на ассоциаты чистых компонентов (димер, тример) и смешанные ассоциаты. Так, например, в системе $NaF—AlF_3$ зафиксированы молекулы NaF, Na_2F_2, Na_3F_3, AlF_3, Al_2F_6, $NaAlF_4$, Na_2AlF_5 и $(NaAlF_4)_2$. При работе с такими системами, а также при интерпретации и обработке экспериментальных данных удобно пользоваться уравнениями, где в явном виде учтен сложный молекулярный состав пара. Поэтому в начале данного раздела рассмотрим некоторые термодинамические соотношения.

УРАВНЕНИЕ ГИББСА—ДЮГЕМА

Уравнение Гиббса—Дюгема [21] связывает активности компонентов раствора и его состав при постоянной температуре:

$$\sum_i N_i d \ln a_i = 0, \qquad (V—11)$$

где a_i — активность, а N_i — мольная доля компонента i в растворе. Суммирование в уравнении Гиббса—Дюгема производится по числу независимых компонентов. Для двухкомпонентной системы А—В независимо от числа видов молекул, присутствующих в

газовой фазе системы, уравнение Гиббса—Дюгема должно иметь вид

$$N_A d \ln a_A + N_B d \ln a_B = 0. \qquad (V-12)$$

Активность $a_A(a_B)$ в уравнении (V—12) есть отношение летучести компонента A(B) над раствором к летучести компонента A(B) в стандартном состоянии, в качестве которого обычно выбирают чистый жидкий компонент A(B) при той же температуре:

$$a_A = f_A/f^0{}_A; \quad a_B = f_B/f^0{}_B. \qquad (V-13)$$

Если измеряется не общее давление над системой, а парциальные давления компонентов насыщенного пара, то можно определять активность компонента A(B) в растворе как отношение парциальных давлений мономера, т. е. по формулам:

$$a_A = p_A/p^0{}_A; \quad a_B = p_B/p^0{}_B, \qquad (V-14)$$

где $p_A(p_B)$ — парциальное давление мономерных молекул A(B) над раствором, $p^0{}_A(p^0{}_B)$ — парциальное давление мономерных молекул A(B) в насыщенном паре чистых компонентов A(B) (см. [22]).

Для двухкомпонентной системы со сложным составом пара можно записать уравнение Гиббса—Дюгема через парциальные давления любой пары молекул, присутствующих в газовой фазе системы. Рассмотрим простейший случай, когда в насыщенном паре системы A—B присутствуют молекулы A, B, и AB и надежно измеряются p_{AB} и p_B.

Парциальное давление p_A может быть вычислено по значениям p_{AB} и p_B и константе равновесия газофазовой реакции AB=A+B:

$$p_A = K_p \cdot p_{AB}/p_B. \qquad (V-15)$$

Подставляя в уравнение (V—12) величины p_A, $p^0{}_A$, p_B, $p^0{}_B$ и принимая во внимание, что $p^0{}_A$, $p^0{}_B$ и K_p сохраняют постоянное значение при T=const, получим

$$N_A d \ln \left(\frac{K_p \cdot p_{AB}}{p_B \cdot p_A^0} \right) + N_B d \ln \left(\frac{p_B}{p_B^0} \right) =$$

$$= N_A d \ln p_{AB} - N_A d \ln p_B + N_B d \ln p_B = 0$$

или

$$\frac{d \ln p_{AB}}{d \ln p_B} = \frac{N_A - N_B}{N_A}. \qquad (V-16)$$

В общем случае, когда в насыщенном паре бинарной системы A—B присутствуют газообразные соединения, уравнение Гиббса—Дюгема может быть записано через парциальные давления этих соединений в виде

$$\frac{d \ln p_{A_k B_l}}{d \ln p_{A_p B_q}} = \frac{k N_B - l N_A}{p N_B - q N_A}. \qquad (V-17)$$

$A_k B_l$ и $A_p B_q$ должны быть независимыми компонентами, т. е. для них нельзя записать

$$p_{A_k B_l} = K_p (A_p B_q)^m.$$

Например, A и A_2 не являются независимыми компонентами. Правая часть уравнения (V—17) обращается для них в константу.

В ряде случаев интересные возможности предоставляет формальный, не связанный с реально существующими молекулами выбор независимых компонентов. Запишем гипотетическую реакцию

$$AB_{-1} + B = A; \quad \frac{p_A}{p_B} = K_p p_{AB_{-1}},$$

далее

$$d \ln p_{AB_{-1}} = d \ln \left(\frac{p_A}{p_B} \right).$$

Если теперь выберем в качестве независимых переменных

$$A_k B_l = AB_{-1}; \ k=1; \ l=-1;$$

$$A_p B_q = A; \qquad p=1; \ q=0,$$

то получим уравнение Гиббса—Дюгема в виде

$$\frac{d \ln p_A}{d \ln (p_A/p_B)} = N_B. \qquad (V-18)$$

Можно получить уравнение (V—18) в общем виде:

$$d \ln p_{A_p B_q} = \frac{(p N_B - q N_A)\, d \ln (p_{A_k B_l}/p_{A_{k'} B_{l'}})}{(k-k') N_B - (l-l') N_A}. \qquad (V-19)$$

Вывод уравнения (V—19) аналогичен рассмотренному выше частному примеру.

Если принять $A_p B_q = A$; ($p=1$; $q=0$) и перейти от парциального давления p_A к активности, т. е. $a_A = p_A/p^0{}_A$, получаем

$$d \ln a_A = N_B / [(k-k') N_B - (l-l') N_A]\, d \ln \left(\frac{p_{A_k B_l}}{p_{A_{k'} B_{l'}}} \right). \quad (V-20)$$

Заменяя в выражении (V—20) отношение парциальных давлений на отношение ионных токов

$$d \ln \left(\frac{p_{A_k B_l}}{p_{A_{k'} B_{l'}}} \right) = d \ln \left(\frac{I_{i.A_k B_l}}{I_{j,A_{k'} B_{l'}}} \right),$$

приходим к общей форме записи уравнения Белтона (V—3) для определения активности через отношение ионных токов.

Приведенные выше формы записи уравнения Гиббса—Дюгема связывают между собой состав расплава и произвольно выбранную пару независимых переменных, характеризующих газовую фазу. Все соотношения справедливы при постоянстве температуры.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Образование химических соединений в бинарных системах указывает на сильное взаимодействие между компонентами и является характерной чертой систем со сложным молекулярным составом пара. В таких системах, как в газовой, так и твердой фазе, существует много различных химических соединений, и для полного описания состояния равновесия приходится использовать целый набор химических реакций. При этом часто возникают вопросы, связанные с пересчетом парциальных величин на один моль того или иного соединения общей формулы A_kB_l.

Парциальная мольная величина определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial z}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},p,T} = \bar{Z}_i,$$

и любая экстенсивная величина Z может быть представлена в виде

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i,$$

где n_i — число молей компонента i, Z — любой из термодинамических потенциалов G, H, S и т. п.

Если в двухкомпонентной системе A—B в качестве независимых компонентов выбрать A_kB_l и A_pB_q, то

$$n_A = pn_{A_pB_q} + kn_{A_kB_l},$$

$$n_B = qn_{A_pB_q} + ln_{A_kB_l},$$

$$Z = n_A\bar{Z}_A + n_B\bar{Z}_B = n_{A_kB_l}\bar{Z}_{A_kB_l} + n_{A_pB_q}\bar{Z}_{A_pB_q},$$

$$(p\bar{Z}_A + q\bar{Z}_B - \bar{Z}_{A_pB_q})\, n_{A_pB_q} + (k\bar{Z}_A + l\bar{Z}_B - \bar{Z}_{A_kB_l})\, n_{A_kB_l} = 0.$$

Последнее равенство справедливо при любых $n_{A_pB_q}$ и $n_{A_kB_l}$, следовательно

$$\bar{Z}_{A_pB_q} = p\bar{Z}_A + q\bar{Z}_B,\ \bar{Z}_{A_kB_l} = k\bar{Z}_A + l\bar{Z}_B.$$

Потребность во введении парциальных величин $\bar{Z}_{A_kB_l}$ и $\bar{Z}_{A_pB_q}$ обусловлена сложным молекулярным составом пара над A—B. A_pB_q и A_kB_l — это, как правило, формулы реальных молекул, присутствующих в газовой фазе.

Пусть, например, газовая фаза над расплавом A—B состоит из молекул A, B и AB. Для процессов испарения можно записать

$$\Delta\bar{H}_{V,A} = H^0_{A,\text{газ}} - \bar{H}_A,$$

$$\Delta\bar{H}_{V,B} = H^0_{B,\text{газ}} - \bar{H}_B,$$

$$\Delta\bar{H}_{V,AB} = H^0_{AB,\text{газ}} - \bar{H}_{AB}.$$

Поскольку $\bar{H}_{AB} = \bar{H}_A + \bar{H}_B$, $\Delta\bar{H}_{V,AB} - \Delta\bar{H}_{V,A} - \Delta\bar{H}_{V,B} = \Delta H^0_{\text{дис}}$, где величины $\Delta\bar{H}_{V,i}$ — парциальные энтальпии испарения. Подчеркнем, что введение $\bar{H}_{AB}$ не связано с какими-либо представлениями о строении конденсированной фазы и присутствии там частиц AB.

Аналогичные выражения можно получить для $\bar{G}_{AB}$, $\bar{S}_{AB}$ и т. д. Введение парциальных величин $\bar{G}_{A_kB_l}$, $\bar{S}_{A_kB_l}$, $\bar{H}_{A_kB_l}$ формализует запись химических уравнений и позволяет легко получать полезные соотношения при работе с системами со сложным составом пара.

МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

Перейдем теперь к методу изотермического испарения, наиболее часто применяемому в системах со сложным составом пара. Его характерной особенностью является экспериментальная процедура. При работе с многокомпонентными системами условия эксперимента, как правило, таковы, что во время измерения не происходит изменений состава либо эти изменения пренебрежимо малы. Таким образом, все полученные данные могут быть отнесены к состоянию системы, которое характеризуется исходным составом. Понятно, что такой подход требует постановки целого ряда экспериментов, чтобы получить зависимость активности компонентов от состава.

Метод изотермического испарения предлагает качественно иной подход, который заключается в том, что производится экспериментальное исследование не состояния равновесия, а равновесного процесса, т. е. последовательности равновесных состояний.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТОДА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

Метод изотермического испарения состоит из методической части и математического аппарата, позволяющего обрабатывать экспериментальные данные. Методика эксперимента заключается в изотермическом испарении из камеры Кнудсена навески известного начального состава в течение некоторого интервала времени t с одновременной регистрацией масс-спектра насыщенного пара. Основное требование к эксперименту сводится к тому,

чтобы процесс изотермического испарения протекал достаточно медленно, что дает возможность рассматривать этот процесс как последовательность равновесных состояний. Дальнейшая задача состоит в математическом преобразовании получаемых временных зависимостей ионных токов в диаграмму «состав — парциальные давления». При этом должна быть решена задача определения молекулярного предшественника каждого из ионов, проведена расшифровка масс-спектра, осуществлен переход от ионных токов к парциальным давлениям и от временных зависимостей к концентрационным.

На рис. V—3, а даны временные зависимости ионных токов I_{A^+} и I_{B^+} для процесса изотермического испарения системы A—B известного начального состава N^0_B. Получаемая информация состоит из функции $I_{A^+}(t)$, $I_{B^+}(t)$, интегралов вида $\int_{t_1}^{t_2} I_{A^+}(t)\,dt$, производных одного ионного тока по другому, например $dI_{A^+}(t)/dI_{B^+}(t)$, и производных по времени.

Очевидно, что измерения ионных токов во времени отражают те изменения парциальных давлений в эффузионной камере, ко-

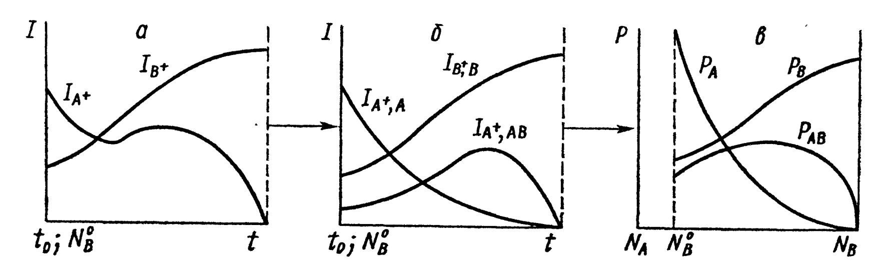


Рис. V—3. Принципиальная схема обработки результатов в методе изотермического испарения: *а* — зависимость экспериментальных значений ионных токов (отн. ед.) от времени; *б* — зависимость интенсивностей расшифрованных ионных токов от времени; *в* — зависимость парциальных давлений от состава расплава

торые происходят в результате изменения состава системы в процессе изотермического испарения. Другими словами, рис. V—3, а содержит в неявном виде информацию о концентрационной зависимости парциальных давлений, которая дана на рис. V—3, в. В основе математического аппарата, позволяющего преобразовывать временные зависимости ионных токов в диаграмму «состав — парциальные давления» (T=const), лежат два хорошо известных соотношения: уравнение Герца — Кнудсена и уравнение Гиббса — Дюгема. Конечным результатам одного эксперимента является часть диаграммы «состав — парциальные давления» (T=const) в интервале концентраций от начального состава до состава, отвечающего труднолетучему компоненту.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ИОНОВ В МАСС-СПЕКТРЕ

В большинстве случаев масс-спектр дает почти однозначный ответ на вопрос о качественном молекулярном составе пара. Однако имеется достаточное количество примеров, когда масс-спектр не позволяет дать определенное заключение о том, из каких молекул образованы те или другие ионы.

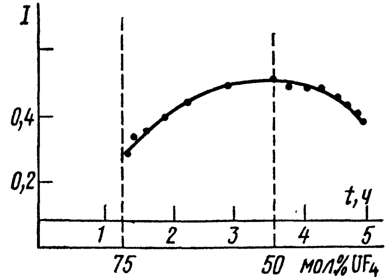


Рис. V—4. Зависимость от времени интенсивности ионного тока Na^+ при изотермическом испарении системы NaF—UF_4. Начальный состав — 75,6 мол. % UF_4; T=1159 К

Примерами могут служить двухкомпонентные системы фторидов щелочных металлов с фторидами двух-, трех- и четырехвалентных металлов [27, 28]. В методе изотермического испарения для определения источника происхождения того или иного иона широко используется известное термодинамическое положение, согласно которому максимум парциального давления молекул A_kB_l соответствует составу расплава, совпадающему с составом молекулы

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{k}{l} \text{ (следует из уравнения V—17).}$$

Таким образом, положение максимума интенсивности ионного тока $I_{iA_kB_l}$ на изотерме определяет состав молекулы, из которой данный ион образован. На рис. V—4 представлена зависимость ионного тока I_{Na^+} от времени, иллюстрирующая данное утверждение на примере системы NaF—UF_4 [29]. Как видно из рис. V—4, интенсивность ионного тока I_{Na^+} достигает максимального значения при составе 50 мол. % UF_4 и, следовательно, источником образования иона Na^+ являются молекулы $NaUF_5$ (в интервале составов 40—60 мол % UF_4).

РАСШИФРОВКА МАСС-СПЕКТРА

В процессе изотермического испарения меняются парциальные давления (активности) компонентов при постоянной температуре. Поэтому любые термодинамические соотношения, связывающие парциальные давления между собой или с составом конденсированной фазы при T=const, в той или иной степени помогают при решении вопросов расшифровки масс-спектра. К ним относится уравнение Гиббса — Дюгема, уравнение для энергии образования Гиббса твердого кристаллического соединения, условие независимости от давления константы равновесия K_p.

Изложение данного раздела начнем с рассмотрения простейших случаев.

Расшифровка по абсолютной величине константы равновесия. В некоторых простых случаях удается измерить абсолютное значение константы равновесия K_p или пропорциональной ей величины K_I, где парциальные давления выражены через интенсивности ионных токов.

Используя условие независимости константы равновесия $K_p(K_I)$ от давления при постоянной температуре, можно рассчитать искомую интенсивность ионного тока в каждый момент времени на изотерме по абсолютной величине K_I и интенсивности неперекрывающихся линий масс-спектра.

На рис. V-5 представлена изотерма полного испарения навески системы NaF—UF_4 (T=1175 K) начального состава 10,2%

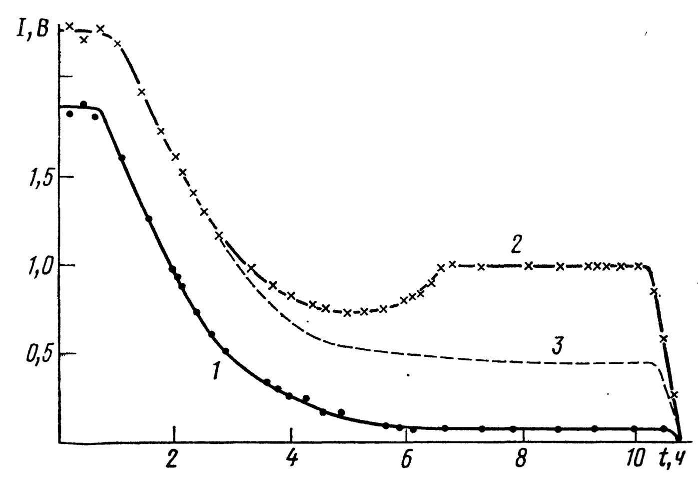


Рис. V—5. Временные зависимости интенсивностей ионных токов: $1 - I_{Na_2F^+}$; $2 - I_{Na^+}$; $3 - I_{Na^+(NaF)}$ при изотермическом испарении системы NaF—UF_4. Начальный состав 10,2 мол. % UF_4, T=1175 K

UF_4 [29]. Начальный участок изотермы с постоянными интенсивностями ионных токов I_{Na^+} и $I_{Na_2F^+}$ соответствует испарению из гетерогенной области (кристаллы NaF+расплав). При этом масс-спектр насыщенного пара системы практически совпадает с масс-спектром насыщенного пара чистого фторида натрия.

Так как в насыщенном паре фторида натрия ион Na^+ в основном образован из молекул NaF, то начальный участок изотермы позволяет найти абсолютное значение величины $K_I = \frac{I^2_{Na^+NaF}}{I_{Na_2F^+}}$. Численное значение величины K_I в данном примере равно 2,53. Величина I_{Na^+NaF} в последующие моменты времени рассчитывалась по уравнению $I_{Na^+NaF} = (2{,}53 \cdot I_{Na_2F^+})^{\frac{1}{2}}$ (пунктирная линия на рис. V—5).

Разность величин I_{Na^+} и I_{Na^+NaF} представляет собой интенсивность ионного тока I_{Na^+} из молекулы $NaUF_5$.

Расшифровка с использованием условия независимости константы равновесия от давления. Примеры расшифровки масс-спектра с использованием условия независимости константы равновесия от давления достаточно многочисленны. Общий подход составления уравнений расшифровки заключается в том, что экспериментально измеряемые величины интенсивностей ионных токов должны быть связаны между собой при помощи констант, не зависящих от времени (T=const). Такими константами являются константы равновесия, записанные через интенсивности ионных токов K_I, и коэффициенты масс-спектра $a_{ij} = I_{ij}/I_{uj}$. Коэффициенты a_{ij} представляют собой отношение парциальных сечений ионизации молекул «j» с образованием ионов «i» и «u» и сохраняют постоянное значение в процессе изотермического испарения при условии, что энергия ионизирующих электронов неизменна.

Пусть в насыщенном паре системы А—В существуют молекулы A_2, А, АВ и В. В масс-спектре присутствуют две неперекрывающиеся линии

$$A_2^+ \text{ и } AB^+ \; (I_{A_2^+} = I_{A_2^+A_2};\; I_{AB^+} = I_{AB^+AB})$$

и двойная линия B^+

$$I_{B^+} = I_{B^+AB} + I_{B^+B}. \qquad \text{(V—21)}$$

Уравнение (V—21) содержит два неизвестных I_{B^+AB} и I_{B^+B} и справедливо для любого момента времени на изотерме. Однако при записи уравнения (V—21) для нескольких моментов времени неизвестные приобретают новые значения. Поэтому необходимо выразить I_{B^+AB} и I_{B^+B} через константы, сохраняющие свое значение в любой момент времени. Введем коэффициент масс-спектра

$$a_{B^+} = I_{B^+AB}/I_{AB^+}$$

и представим I_{B^+AB} в виде

$$I_{B^+AB} = a_{B^+} I_{AB^+}. \qquad \text{(V—22)}$$

Величину I_{B^+B} выразим с помощью константы равновесия реакции

$$AB = {}^1/_2 A_2 + B$$

следующим образом:

$$I_{B^+B} = K_I \frac{I_{AB^+}}{I_{A_2^+}^{\frac{1}{2}}}. \qquad \text{(V—23)}$$

После подстановки (V—45) и (V—46) в уравнение (V—44) получаем

$$I_{B^+}/I_{AB^+} = K_I \cdot I_{A_2^+}^{-\frac{1}{2}} + a_{B^+}. \quad (V—24)$$

В уравнение (V—24) входят экспериментально измеряемые величины I_{B^+} и I_{AB^+} и два неизвестных K_I и a_{B^+}. Так как уравнение (V—24) справедливо в любой момент времени на изотерме, то экспериментальные данные позволяют составить n уравнений с двумя неизвестными при n, значительно большем двух, и решить данную систему методом наименьших квадратов.

Рассмотрим, например, расшифровку двойной линии

$$I_{UF_3^+} = I_{UF_3^+ UF_4} + I_{UF_3^+ NaUF_5}$$

в масс-спектре системы $NaF—UF_4$. В качестве неперекрывающихся линий здесь были использованы ионные токи

$$I_{Na_2F^+ Na_2F_2} \text{ и } I_{NaUF_4^+ NaUF_5}.$$

Таким образом, уравнение (V—24) имеет вид

$$I_{UF_3^+}/I_{NaUF_4^+} = K_I / I_{Na_2F^+}^{\frac{1}{2}} + a_{UF_3^+}, \quad (V—25)$$

где

$$a_{UF_3^+} = I_{UF_3^+ NaUF_5}/I_{NaUF_4^+ NaUF_5},$$

$$K_I = I_{Na_2F^+}^{\frac{1}{2}} \cdot I_{UF_3^+ UF_4}/I_{NaUF_4^+}.$$

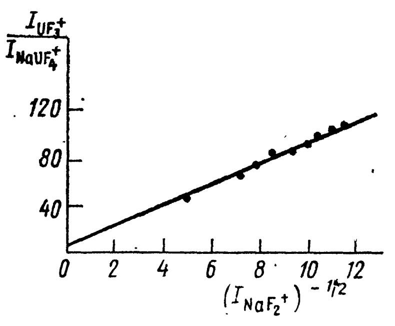


Рис. V—6. Экспериментальная зависимость $\frac{I_{UF_3^+}}{I_{NaUF_4^+}} = f(I_{Na_2F^+}^{-1/2})$ для расшифровки ионного тока $I_{UF_3^+}$

Уравнение (V—25) было решено для ряда точек методом наименьших квадратов. График линейной зависимости для расшифровки ионного тока $I_{UF_3^+}$ по уравнению (V—25) приведен на рис. V—6. В результате расчета получена величина $a_{UF_3^+} = 4{,}9 \pm 1{,}0$.

Общее уравнение расшифровки двойной линии масс-спектра. Случаи, разобранные выше, а также более сложные примеры, где для расшифровки масс-спектра необходимо использовать информацию о составе расплава, объединены в общем уравнении расшифровки двойной линии [28]. Это уравнение имеет вид

$$I_{iA_pB_q} = PI_i - Q dI_i/d\ln I_{uA_rB_s}, \quad (V—26)$$

где $P = (lN_A - kN_B)/[(p-k)N_B - (l-q)N_A]$, $Q = (sN_A - rN_B) : [(p-k)N_B - (l-q)N_A]$, $I_i = I_{iA_pB_q} + I_{iA_kB_l}$ — двойная линия масс-спектра, $I_{uA_rB_s}$ — неперекрывающаяся линия масс-спектра, $N_A (N_B)$ — мольная доля компонента A(B) в расплаве. Уравнение (V—26) содержит единственное неизвестное $I_{iA_pB_q}$. Для нахождения величины $I_{iA_pB_q}$ достаточно найти производную экспериментальной функции $I_i = f(\ln I_{uA_rB_s})$ в любой точке на изотерме, где известен состав расплава, т. е. величины N_A и N_B.

Для того чтобы провести расшифровку двойной линии масс-спектра во всем интервале измерений, достаточно решить уравнение (V—26) в одной точке. Решение уравнения (V—26) в одной точке с известным составом расплава дает возможность определить абсолютное значение константы K_I. Действительно, в результате решения находят величины $I_{iA_pB_q}$, $I_{iA_kB_l}$ и $I_{uA_rB_s}$, а следовательно, и константу равновесия реакции с участием молекул A_pB_q, A_kB_l и A_rB_s.

Дальнейшая расшифровка двойной линии в любой точке на изотерме проводится с использованием абсолютного значения интенсивностей двойной и неперекрывающейся линии (см. пример на 130). В итоге получаем, что уравнение (V—26) позволяет провести расшифровку двойной линии масс-спектра во всем интервале концентраций при условии, что в масс-спектре имеется одна неперекрывающаяся линия и состав расплава известен в одной точке на изотерме.

При наличии второй неперекрывающейся линии расшифровка может быть выполнена и без привлечения информации о составе расплава, если использовать условие $K_p = \text{const}$.

Пример. В насыщенном паре системы NaF(A)—BeF_2(B) обнаружены молекулы NaF(A), $Na_2F_2(A_2)$, $NaBeF_3$(AB), $Na_2BeF_4(A_2B)$, $Na_2Be_2F_6(A_2B_2)$ и BeF_2(B).

В масс-спектре насыщенного пара присутствует двойная линия $I_{Na_2BeF_3^+} (I_{A_2B^+})$, которая образована в результате диссоциативной ионизации молекул A_2B и A_2B_2, т. е.

$$I_{A_2B^+} = I_{A_2B^+ A_2B} + I_{A_2B^+ A_2B_2}.$$

При этом

$$i = A_2B^+;\ A_pB_q = A_2B;\ p=2;\ q=1;\ A_kB_l = A_2B_2;\ k=2;\ l=2.$$

В исследованном интервале температур и концентраций ион $BeF_2^+(B^+)$ практически полностью образован из молекул BeF_2(B) и соответствующая интенсивность ионного тока может быть принята за неперекрывающуюся линию масс-спектра.

Откуда

$$I_{uA_rB_s} = I_{B^+B} = I_{B^+},$$

$$u = B^+;\ A_rB_s = B;\ r = 0;\ s = 1.$$

После подстановки индексов в уравнение (V—26) получаем

$$I_{A_2B^+A_2B} = 2(N_A - N_B)\, I_{A_2B^+}/N_A - dI_{A_2B^+}/d\ln I_{B^+}. \qquad (V—27)$$

В точке экстремума p_{A_2B} $N_A = 2N_B$ и уравнение (V—27) преобразуется к виду

$$I_{A_2B^+A_2B_2} = dI_{A_2B^+}/d\ln I_{B^+}. \qquad (V—28)$$

В точке экстремума $p_{A_2B_2} N_A = N_B$, откуда

$$I_{A_2B^+A_2B} = -dI_{A_2B^+}/d\ln I_{B^+}. \qquad (V—29)$$

Из уравнений (V—27—V—28) видно, что для определения неизвестных $I_{A_2B^+A_2B}$ и $I_{A_2B^+A_2B_2}$ достаточно найти производную экспериментальной функции $I_{A_2B^+} = f(\ln I_{B^+})$ в точке с известным составом расплава. На рис. V—7 представлена экспериментальная функция [29]

$$I_{Na_2BeF_3^+} = f(\lg I_{BeF_2^+}).$$

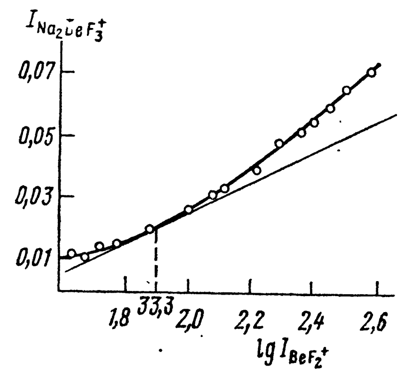


Рис. V—7. Экспериментальная зависимость $I_{Na_2BeF_3^+} = f(\lg I_{BeF_2^+})$ для расшифровки двойной линии $I_{Na_2BeF_3^+}$

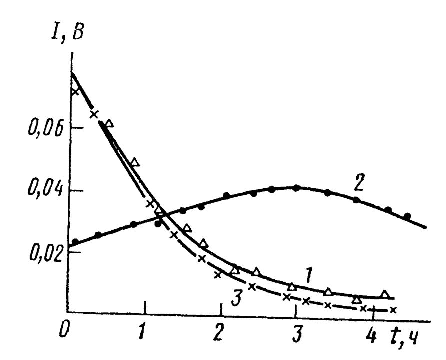


Рис. V—8. Временные зависимости интенсивностей полного ионного тока: 1 — $I_{Na_2BeF_3^+}$ и расшифрованных ионных токов; 2 — $I_{Na_2BeF_3^+(Na_2BeF_4)} \times 20$; 3 — $I_{Na_2BeF_3^+(NaBeF_3)}$,

Решение уравнения (V—27) в точке, отвечающей составу 33 мол.% BeF_2, позволило найти величину константы равновесия реакции

$$Na_2BeF_4 + BeF_2 = Na_2Be_2F_6,$$

$$K_I = I_{A_2B^+A_2B_2}/I_{A_2B^+A_2B} \cdot I_{B^+},$$

которая составила при $T = 1106$ К $3{,}7 \pm 0{,}4$ B^{-1} [29]. Расшифровка линии $I_{Na_2BeF_4^+}$ во всех остальных точках на изотерме проводилась

путем решения системы уравнений

$$I_{A_2B^+A_2B_2}/I_{A_2B^+A_2B} = K_I I_{B^+},$$

$$I_{A_2B^+} = I_{A_2B^+A_2B} + I_{A_2B^+A_2B_2},$$

где $I_{A_2B^+}$ и I_{B^+} — экспериментально измеряемые величины, а неизвестными являются $I_{A_2B^+A_2B}$ и $I_{A_2B^+A_2B_2}$.

На рис. V—8 приведена зависимость от времени полного ионного тока $I_{Na_2BeF_3^+}$, полученная в эксперименте, и зависимость от времени расшифрованных ионных токов

$$I_{Na_2BeF_3^+Na_2BeF_4} \text{ и } I_{Na_2BeF_3^+Na_2Be_2F_6}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

После того как решена задача расшифровки масс-спектра, необходимо перейти от интенсивностей расшифрованных ионных токов I_{ij} к парциальным давлениям p_j. Поскольку парциальные давления и ионные токи связаны уравнением

$$p_j = k_{ij} I_{ij} T,$$

то задача сводится к определению коэффициентов k_{ij}. При этом возможны два подхода.

Первый, наиболее строгий, заключается в независимом определении всех коэффициентов чувствительности. При этом величина $k_{ij} = k/\sigma_{ij}$ характеризует чувствительность масс-спектрометра по данному иону и зависит как от самой установки (k), так и от парциального сечения ионизации σ_{ij} молекулы j с образованием иона i. В этом случае число неизвестных равно числу молекулярных форм, присутствующих в насыщенном паре.

Другой, менее строгий, подход включает теоретическую оценку полных сечений ионизации. Коэффициент чувствительности зависит от полного сечения ионизации молекулы, т. е. $k_j = k/\sigma_j$. Если в расчете используются теоретические значения полных сечений ионизации, то задача определения парциальных давлений сводится к нахождению единственного неизвестного k. Именно этот путь наиболее часто используется в практической работе.

Для определения k производится полное изотермическое испарение навески вещества. При исследовании бинарной системы A—B испаряется навеска системы, содержащая $n_A{}^0$ молей A и $n_B{}^0$ молей B. В этом случае можно записать уравнение Герца — Кнудсена для испарения навески A и навески B:

$$n_A^0 = \sum_r \sum_s r D_{A_rB_s} (k/\sigma_{A_rB_s}) \int_0^\infty I_{A_rB_s}\, dt, \qquad (V—30)$$

$$n_B^0 = \sum_r \sum_s s D_{A_rB_s} (k/\sigma_{A_rB_s}) \int_0^\infty I_{A_rB_s}\, dt,$$

где $D_{A_rB_s} = s_{эф} \left(\frac{2\pi R}{T}\right)^{-\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}}_{A_rB_s}$.

Уравнения (V—30) записаны с учетом того, что A(B) испаряется в виде целого набора молекул общей формулы A_rB_s. Так как уравнения содержат полные сечения ионизации $\sigma_{A_rB_s}$, то подынтегральные функции $I_{A_rB_s}$ должны представлять собой полные ионные токи из молекул A_rB_s.

Константа чувствительности прибора k может быть вычислена по любому из уравнений (V—30). Это позволяет находить парциальные давления всех компонентов пара в любой момент времени в процессе изотермического испарения.

РАСЧЕТ СОСТАВА РАСПЛАВА

Для того чтобы перейти от временных зависимостей парциальных давлений к концентрационным, необходимо рассчитать состав расплава в любой момент времени. Существуют два способа расчета состава расплава — интегральный и дифференциальный.

Расчет состава интегральным методом основан на уравнениях (V—30). При этом в качестве верхнего предела интегрирования вместо ∞ берется t (момент времени, для которого нужно рассчитать состав расплава) и прямым расчетом по уравнениям (V—30) находятся навески A и B, испарившиеся к этому моменту времени t: n_A^t и n_B^t. Количество A и B, оставшееся в расплаве, а следовательно, и состав расплава находятся по разности $n_A^0 - n_A^t$ и $n_B^0 - n_B^t$.

Расчет состава дифференциальным методом основан на использовании уравнения Гиббса — Дюгема (V—17).

Заменяя парциальные давления ионными токами в уравнении (V—17), получим

$$d \ln I_{uA_pB_q} / d \ln I_{iA_kB_l} = (pN_B - qN_A)/(kN_B - lN_A). \qquad (V—31)$$

Выбор независимых компонентов проводится с учетом того, какие линии в масс-спектре имеют единственный источник образования. Такие линии обычно называются неперекрывающимися.

Рассмотрим в качестве примера систему $NaF—UF_4$. В насыщенном паре системы при температуре около 1000 K присутствуют молекулы $NaF(A)$, $Na_2F_2(A_2)$, $Na_3F_3(A_3)$, $NaUF_5(AB)$ и $UF_4(B)$, дающие при ионизации ионы $Na^+(A^+)$, $Na_2F^+(A_2^+)$, $Na_3F_2^+(A_3^+)$, $NaUF_4^+(AB^+)$ и $UF_3^+(B^+)$. Линии A_3^+ и AB^+ образованы молекулами A_3 и AB. Ион A_2^+ практически полностью образован из молекулы A_2, и данную линию масс-спектра также можно считать неперекрывающейся. Выбирая в качестве независимых компонентов молекулы A_2 и AB,

$$A_pB_q = A_2;\ p = 2;\ q = 0;\ I_{uA_pB_q} = I_{A_2^+ A_2};$$

$$A_kB_l = AB;\ k = 1,\ l = 1;\ I_{iA_kB_l} = I_{AB^+ AB},$$

получаем

$$d \ln I_{A_2^+}(t) / d \ln I_{AB^+}(t) = 2N_B/(N_B - N_A). \qquad (V—32)$$

Производная (V—32) дает состав расплава в соответствующий момент времени процесса изотермического испарения. Как видно из уравнения (V—31), для определения состава расплава дифференциальным методом необходимо иметь в масс-спектре две неперекрывающиеся линии, соответствующие независимым компонентам.

Вернемся к рассмотренному примеру и сформулируем следующую задачу: в масс-спектре присутствуют три практически неперекрывающиеся линии A_3^+, A_2^+ и AB^+. Для расчета состава расплава достаточно любых двух из них. Возможно ли провести расчет состава расплава дифференциальным методом, используя не абсолютные интенсивности, а лишь отношения интенсивностей ионных токов? Важность постановки данной задачи связана с контролем чувствительности масс-спектрометра. Если удастся исключить абсолютные значения интенсивностей ионных токов, то флуктуации чувствительности в ходе опыта не смогут исказить конечных результатов.

В рассматриваемом случае в масс-спектре есть три неперекрывающиеся линии A_3^+, A_2^+ и AB^+. Требуется найти способ расчета состава расплава, основываясь на измерении величин $I_{A_3^+}/I_{A_2^+}$ и $I_{AB^+}/I_{A_2^+}$.

Выберем в качестве независимых компонентов $A_3/A_2 = A$ и $AB/A_2 = B/A$. В этом случае

$$A_pB_q = A;\ p = 1;\ q = 0;\ A_kB_l = B/A;\ k = -1;\ l = 1,$$

откуда

$$d \ln (I_{A_3^+}/I_{A_2^+}) / d \ln (I_{AB^+}/I_{A_2^+}) = -N_B/(N_B + N_A). \qquad (V—33)$$

Функция

$$\ln (I_{A_3^+}/I_{A_2^+}) = f[\ln (I_{AB^+}/I_{A_2^+})]$$

не зависит от чувствительности прибора и позволяет рассчитывать состав расплава.

Таким образом, метод изотермического испарения позволяет находить в одном опыте зависимость парциальных давлений от состава расплава в достаточно широком интервале концентраций. Подробное изложение метода изотермического испарения, а также его особенностей при работе в гетерогенных областях диаграммы состояния можно найти в работе [29].

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО БИНАРНЫМ СИСТЕМАМ

Экспериментальные значения активностей независимых компонентов в бинарных системах могут быть представлены в таблицах

или в виде степенного ряда. Аппроксимировать удобнее не сами активности, а зависимость коэффициентов активности от состава, так как они сохраняют конечное значение при стремлении к нулю мольной доли. Для пересчета коэффициентов активности к другим температурам должны быть указаны избыточные парциальные теплоты смешения.

Напомним, что избыточной величиной в термодинамике называется разность между парциальным свойством в реальном растворе и тем же свойством в идеальном растворе. В идеальном растворе парциальная теплота испарения совпадает с теплотой испарения чистого компонента. В масс-спектрометрии избыточные парциальные теплоты смешения могут быть найдены как разность теплот испарения компонента А из расплава данного состава и теплоты испарения чистого компонента А. Все эти вопросы подробно изложены в учебной литературе по химической термодинамике [21, 22, 26, 30, 31]. И поэтому здесь мы остановимся лишь на специальных вопросах, связанных с представлением экспериментальных данных в системах со сложным молекулярным составом пара. Характерная особенность этих систем заключена в том, что в подавляющем большинстве случаев отсутствует область составов, где одновременно можно измерить парциальные давления (активности) обоих независимых компонентов.

Например, в системе NaF—ZrF_4 в интервале концентраций 30—100 мол.% ZrF_4 надежно измеряются давления ZrF_4 и комплексной молекулы $NaZrF_5$, а в интервале концентраций от 0 до 26 мол.% ZrF_4 измеряются давления NaF, Na_2F_2 и $NaZrF_5$ и лишь в интервале от 26 до 30 мол.% ZrF_4 парциальные давления NaF, ZrF_4 и $NaZrF_5$ могут быть измерены одновременно, хотя эти измерения и затруднены наложением масс-спектров индивидуальных соединений.

Для получения полной диаграммы «состав — парциальные давления» (или «состав — активности») необходимо проводить расчет парциального давления (активности) компонента А в той области составов, где нет экспериментальных данных по парциальному давлению p_A. Такие пересчеты выполняют по уравнению Гиббса — Дюгема с той лишь разницей, что в большинстве случаев в них используется не давление второго независимого компонента В, а давление сложных ассоциатов общей формулы $p_{A_kB_l}$. Причем, выбираются именно ассоциаты, давление которых надежно измерено в эксперименте. В рассматриваемом примере расчет активности a_{NaF} в интервале концентраций 26—100 мол.% ZrF_4 может быть выполнен на основе величины парциального давления $NaZrF_5$ по уравнению

$$p_{NaF}(N_{ZrF_4}) =$$
$$= p_{NaF}(N_{ZrF_4} = 0{,}26) + \int\limits_{N_{ZrF_4}=0,26}^{N_{ZrF_4}} N_{ZrF_4}\cdot(N_{ZrF_4} - N_{NaF})^{-1}\, d\ln p_{NaZrF_5},$$

где $p_{NaF}(N_{ZrF_4} = 0{,}26)$ — экспериментальное значение p_{NaF} на составе расплава 26 мол.% ZrF_4.

Эта процедура наиболее часто встречается при обработке экспериментальных данных, так как присутствие комплексных молекул, например АВ, приводит к тому, что в интервале концентраций от 0 до 50 мол.% В, как правило, соизмеримы парциальные давления p_A и p_{AB}, а в интервале 500—100 мол. % В — парциальные давления p_B и p_{AB}. Поэтому расчет во всем интервале концентраций оказывается возможным лишь с привлечением данных по парциальному давлению ассоциатов АВ.

Экспериментальные данные должны быть представлены в таком виде, чтобы можно было рассчитать каждое из парциальных давлений при любом составе и нужной температуре. Практически это означает, что должны быть даны: а) парциальные давления p_A и p_B (a_A и a_B) во всем интервале концентраций, б) способ пересчета активностей по температуре, в) константы равновесия для всех газофазовых реакций типа $kA + lB = A_kB_l$, где k и l принимают значение 0, 1, 2, ..., n), г) способ пересчета констант равновесия в заданном температурном интервале.

Температурные пересчеты активностей выполняются по общепринятым схемам химической термодинамики с использованием парциальных теплот смешения. Данные, необходимые для расчета констант равновесия, представляются в виде теплот образования газофазовых соединений A_kB_l, $\Delta H^0_{f,298}$ и значений приведенного потенциала Гиббса (см. с. 99).

$$\Phi^0 = -(G^0_T - H^0_0)/T.$$

При отсутствии данных, необходимых для расчета Φ^0, можно привести величину K_p в виде уравнения $\ln K_p = -\Delta H^0_T/T + B$ с указанием температурного интервала, в котором принимается, что энтальпия ΔH^0_T реакции образования соединения A_kB_l не зависит от температуры. Совокупность данных по активностям, термодинамическим функциям и теплотам образования газофазовых соединений позволяет рассчитывать общее давление в системе и брутто-состав насыщенного пара при любом составе в указанном температурном интервале.

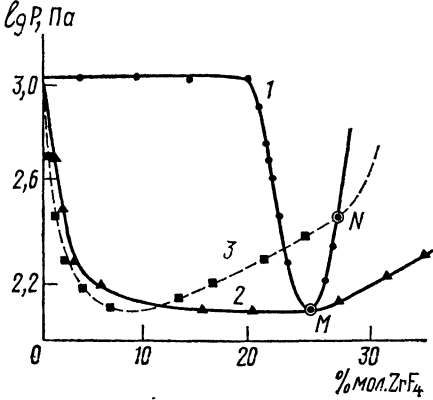


Рис. V—9. Диаграмма состав — давление в системе NaF—ZrF_4: *1* — линия состава конденсированной фазы, *2* — линия состава пара, *3* — линия состава потока. Объяснение см. в тексте

В качестве примера на рис. V—9 дана диаграмма «состав — давление» для системы NaF—ZrF_4, построенная на основании масс-спектральных данных [32] по парциальным давлениям. Эта

диаграмма дополнена линией состава потока, покидающего эффузионную камеру. Как видно из рис. V—9, минимум общего давления системы $NaF—ZrF_4$ достигается в точке *M* при содержании тетрафторида циркония 25,5 мол.%. В точке минимума состав пара совпадает с составом конденсата. Однако в условиях молекулярного истечения перегонка без изменения состава осуществляется не в точке минимума общего давления, а при совпадении составов конденсата и потока, покидающего эффузионную камеру (точка N). Смесь, содержащая 27 мол.% ZrF_4, перегоняется азеотропно.

Кроме того, данные по составу пара позволяют построить *T—x,p—T-* и *p—x*-проекции объемной диаграммы состояния бинарной системы, где переменными являются давление, температура и состав. Такие диаграммы обычно называются *p—T—x*-диаграммами. Особенную ценность эти данные представляют для технологии напыления пленок и роста кристаллов из газовой фазы.

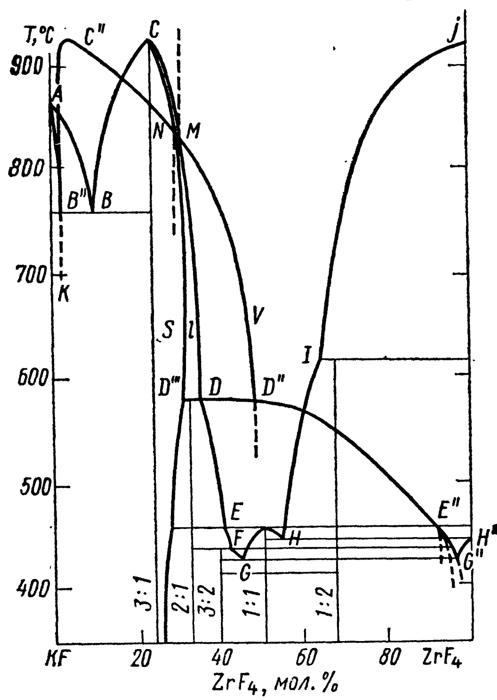


Рис. V—10. T(x)-проекция объемной P—T—x-диаграммы системы $KF—ZrF_4$. Линия состава пара AB″C″NMD″E″G″H″. Линия состава расплава ABCDEFGMIJ. Линия состава твердого раствора на основе $3KF \cdot ZrF_4$—CD‴, N и *M* — сингулярные точки. Объяснения см. в тексте

Наиболее рациональный путь исследования объемных *p—T—x*-диаграмм заключается в построении *T—x, p—T* и *p—x*-проекций. На *T—x*-проекции линии, характеризующие состав конденсированных фаз, практически совпадают с линиями ликвидуса и солидуса на обычной диаграмме плавкости бинарной системы. Поэтому *T—x*-проекцию легко представить как диаграмму плавкости, дополненную линией состава пара. Эта линия дает состав пара, находящегося в равновесии с двумя другими фазами.

На рис. V—10 приведена *T—x*-проекция объемной *p—T—x*-диаграммы системы $KF—ZrF_4$ [33]. На этой проекции наряду с обычной диаграммой плавкости дана линия AB″C″NMD″E″G″H″, которая указывает состав пара в каждом из трехфазовых равновесий, которые осуществляются в системе. Так, отрезок AB″ дает состав пара при трехфазовом равновесии с участием кроме пара кристаллов A и расплава, состав которого описывается линией AB. Отрезок B″C″ характеризует равновесие с участием кристаллов $3KF \cdot ZrF_4$ и расплава, состав которого задается линией BC. Отрезок C″NMD″ дает состав пара, находящегося в равновесии с твердым раствором на основе соединения $3KF \cdot ZrF_4$ и расплавом. При этом состав твердого раствора характеризуется линией солидуса CD‴, а состав расплава — линией ликвидуса CD. На рисунке видны точки пересечения линий состава пара C″D″ с линией солидуса CD‴ (точка N) и с линией ликвидуса CD (точка *M*).

Точки N и *M* являются сингулярными (единственными), так как в них совпадают составы двух фаз при трехфазовом равновесии.

В заключение приведем список работ, посвященных масс-спектральному исследованию двухкомпонентных систем. Публикации до 1975 г., касающиеся определения активности, собраны в обзоре [6]. Работы, посвященные исследованию систем со сложным составом пара, за тот же период можно найти в [5, 7]. Полная подборка масс-спектральных работ по двухкомпонентным системам за 1975—1980 гг. приведена в обзоре [8].

Статьи, опубликованные после 1980 г., и некоторые, не попавшие в обзор [8], перечислены ниже: система $LiF—HfF_4$ [34], Pb—Se [35], Pb—Te [36], $MF—BeF_2$ (M=Li—Na) [37], $Nd_2O_3—ZrO_2$ [38], Sn—Ge, Sn—Au [39], Ag—Ge [40], Ti—Ir [41], $ZrO_2—HfO_2$, $ZrO_2—Y_2O_3$, $HfO_2—Y_2O_3$, $ZrO_2—Nd_2O_3$ [42, 43], $LiF—ZrF_4$ [44], $ZrO_2—M_2O_3$ [45], $Na_2O—B_2O_3—GeO_2$ [46], $NaF—ZrF_4$ [47], $CsF—ZrF_4$ [48], $KReO_4—CsReO_4$ [49], Al—Ni [50], оксидные системы [51], $NaF—ZrF_4$, $KF—ZrF_4$ [52], $Bi_2O_3—GeO_2$ [53], $IrO_2—Y_2O_3$, $ZrO_2—Ln_2O_3$ [54], $Bi_2O_3—B_2O_3$ [55], TlCl—TlBr [56], Cu—Si [57], Cu—Fe [58], KCl—NaCl [59], Fe—Ni [60], $ZrO_2—HfO_2$ [61], $KF—UF_4$ [62], Cu—Cr [63].

Литература

1. Любимов А. П., Зобенс В. Я., Раковский В. И. — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, с. 1804—1808.
2. Belton G. R., Fruechan R. J. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, N 5, p. 1403.
3. Neckel A., Wagner S. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 210—217.
4. Сидоров Л. Н. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 1351—1354.
5. Sidorov L. N., Shol'ts V. B. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1972, vol. 8, p. 437—458.
6. Raychaudhurt P. K., Stafford G. E. — Materials Science and Engineering, 1975, vol. 20, p. 1—18.
7. Chatillon C., Pattoret A., Drowart J. — High Temp. High Pressures, 1975, vol. 7, p. 119.
8. Sidorov L. N., Korobov M. V. — Mass Spectroscopy, 1981, vol. 29, p. 199—219.
9. Belton G. R., Fruehan R. J. — Met. Trans., 1971, vol. 2, p. 291—296.
10. Sidorov L. N., Korobov M. V. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1974, vol. 15, p. 347—349.
11. Lukas W., Chattilon G., Allibert M. — J. Less Common Metals, 1979, vol. 66, p. 211—217.

12. Belton G. R., Fruehan R. J. — Met. tras., 1970, vol. 1, p. 781.
13. Neckel A., Wagner S. — Monatsch. Chem., 1969, vol. 100, p. 664—670.
14. Choudary U. V., Belton G. R. — Met. Trans., 1977, vol. 8, p. 531—534.
15. Belton G. R., Choudary V. V., Gaskell D. R. — In: Phys. Chem. Process Metall, 1973. London, 1974, p. 247—254.
16. Allibert M., Chattilon C. — Can. Met. Quart., 1979, vol. 18, p. 349—354.
17. Hackworth J. W., Hoch M., Gegel H. L. — Met. Trans., 1971, vol. 2, p. 1799—1805.
18. Hoch M., Usell P. J. — Met. Trans., 1971, vol. 2, p. 2627—2632.
19. Гусаров А. В., Коробов М. В., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 2873—2876.
20. Цирлина Е. А., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Теплофиз. выс. темп., 1976, т. 14, с. 1187—1191.
21. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. М., 1969.
22. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966.
23. Коренев Б. М., Говоров В. В., Косоруков А. Н., Риязур В., Новоселова А. В. — Изв. СО АН СССР. Сер. химия, 1968, т. 1, с. 10—14.
24. Sidorov L. N., Karasev N. M., Korenev Yu. M. — J. Chem. Thermod., 1981, vol. 13, p. 915—935.
25. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л., 1967.
26. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М., 1957.
27. Сидоров Л. Н. — В кн.: Современные проблемы физической химии. М., 1972, т. 6, с. 295—341.
28. Sidorov L. N., Shol'ts V. B. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1972, vol. 8, p. 437—458.
29. Сидоров Л. Н., Коробов М. В. — В кн.: Современные проблемы физической химии. М., 1976, т. 9, с. 49—113.
30. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. М., 1980.
31. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., 1953.
32. Сидоров Л. Н., Акишин П. А., Белоусов В. И. и др. — Журн. физ. химии, 1964, т. 38, с. 1173—1181.
33. Карасев Н. М., Сидоров Л. Н., Коренев Ю. М. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 274.
34. Сорокин И. Д., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 1960—1963.
35. Новожилов А. Ф., Макаров А. В., Зломанов В. П. и др. — Деп. ВИНИТИ, № 4457, 1976.
36. Новожилов А. Ф., Макаров А. В., Зломанов В. П. и др. — Деп. ВИНИТИ, № 4471, 1976.
37. Коренев Ю. М., Рыков А. Н., Новоселова А. В. — Журн. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 3339—3343.
38. Белов А. Н., Семенов Г. А. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1977, т. 13, с. 1817—1821.
39. Howard S. M., Hager J. P. — Metall. Trans. B., 1978, vol. 9, p. 51—63.
40. Martin-Grain L., Chatillon C., Alliber M. — J. Less Comm. Met., 1979, vol. 63, p. 9—15.
41. Pelino M., Gupta S. K., Cornell L. R., Gingerich K. A. — J. Less Comm. Met., 1969, vol. 68, p. 31—34.
42. Белов А. Н., Семенов Г. А. — В кн.: Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов / Под ред. К. Е. Миронова. Новосибирск, 1979, с. 135—139.
43. Белов А. Н., Семенов Г. А., Винокуров М. Д. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1979, т. 15, с. 1629—1633.
44. Коренев Ю. М., Рыков А. Н., Новоселова А. В. — Журн. неорг. химии, 1979, т. 24, с. 2201—2207.
45. Белов А. Н., Семенов Г. А. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1980, т. 16, с. 2200—2205.
46. Sulz M., Stoliarova V. L., Semenov G. A. — J. of Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 38, p. 581—586.
47. Коренев Ю. М., Рыков А. Н., Новоселова А. В. и др. — Журн. неорг. химии, 1980, т. 15, с. 284—290.
48. Карасев Н. М., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. — Журн. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 1362—1367.
49. Kowalska L. — J. Chem. Thermod., 1980, vol. 12, p. 975—981.
50. Jonston G. R., Palmer L. O. — High Pressure, 1980, vol. 12, p. 261—265.
51. Allibert M., Chatillon C. — Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1980, vol. 17, p. 271—274.
52. Korenev Yu. M. — Adv. Mass Sp., 1980, vol. 8A, p. 458—461.
53. Николаев Е. Н., Семенов Г. А., Францева К. Е. и др. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, с. 606—610.
54. Белов А. Н., Лопатин С. И., Семенов Г. А. — Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 932—937.
55. Минаева И. И., Карасев Н. М., Юрков Л. Ф. и др. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, с. 223—227.
56. Kapala J., Skudlarski K. — Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 1981, vol. 40, p. 255—261.
57. Rickert H., Lamparter P., Steeb S. — Z. Naturforsch. A., 1981, vol. 36, p. 447—452.
58. Timberg L., Toguri J. M., Azaham T. — Metal. Trans. B., 1981, vol. 12B, p. 275—279.
59. Ioh M., Sasamoto T., Sata T. — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, vol. 54, p. 3391—3397.
60. Rammensee W., Fraser D. G. — Ber. Bunsenges Phys. V. Chem., 1981, vol. 85, p. 588—594.
61. Семенов Г. А., Белов А. Н. — В кн.: Химия силикатов и оксидов / / Под ред. М. М. Шульц. Л., 1982, с. 211—224.
62. Варков М. В., Журавлева Л. В., Коренев Ю. М. и др. — Деп. ВИНИТИ, № 60, 1982.
63. Timberg L., Toguri J. M. — J. Chem. Thermod., 1982, vol. 14, p. 193—198.

Глава VI

ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

В предыдущих главах рассматривалось применение эффузионного метода с масс-спектральным анализом для исследования газофазовых и гетерогенных равновесий с участием нейтральных соединений. Однако в последние годы данный метод все чаще применяется для определения констант равновесия ион-молекулярных реакций. При этом исследуются равновесия с участием положительных и отрицательных ионов. В результате таких исследований получают как молекулярный, так и ионный состав газовой фазы, а также теплоты образования ионов.

Знание теплот образования положительных ионов позволяет вычислить потенциалы ионизации соответствующих молекул и радикалов, а в случае отрицательных ионов — величины сродства к электрону. Поскольку потенциалы ионизации большинства молекул и радикалов известны и могут быть сравнительно легко найдены другими методами, измерение констант равновесия ион-молекулярных реакций относительно редко применяется для этих целей. Иначе обстоит дело в случае отрицательных ионов. Исследование ион-молекулярных реакций становится одним из основных методов определения сродства к электрону. Особенно эффективен данный метод для исследования молекул и радикалов с большим сродством к электрону.

При дальнейшем изложении мы будем приводить примеры реакций с отрицательными ионами, но не следует забывать, что наряду с реакцией $A+B^-=A^-+B$ всегда можно исследовать реакцию $A^++B=A+B^+$ и путем последующего расчета на основе величины константы равновесия получить теплоту образования положительного иона и потенциал ионизации нейтральной молекулы.

При исследовании ион-молекулярных равновесий в большинстве случаев измеряются константы равновесия обменных реакций, в которые входят лишь отношения парциальных давлений ионов. Эти реакции удобно классифицировать по трем типам:

$$A^- + B = A + B^-,\ K_p = \frac{p_A \cdot p_{B^-}}{p_B \cdot p_{A^-}}; \qquad (VI-1)$$

$$AB^- + C = A + BC^-,\ K_p = \frac{p_A \cdot p_{BC^-}}{p_C \cdot p_{AB^-}}; \qquad (VI-2)$$

$$B + AC^- = A + C + B^-,\ K_p = \frac{p_A \cdot p_C \cdot p_{B^-}}{p_B \cdot p_{AC^-}}. \qquad (VI-3)$$

В реакции (VI—1) осуществляется перенос электрона, и теплота данной реакции, пересчитанная к абсолютному нулю, дает разность сродства к электрону молекул A и B. При известном значении сродства к электрону молекулы A измерение теплоты реакции (VI—1) дает простой путь определения сродства к электрону молекулы B.

В реакции (VI—2) осуществляется перенос аниона, и при известном значении сродства к аниону B^- молекулы A измерение теплоты реакции (VI—2) дает путь определения сродства к аниону B^- молекулы C. Обе эти реакции удобны в том отношении, что их константы равновесия являются безразмерными и для их определения требуется измерить лишь отношение давления ионов и отношение давления молекул.

В реакции (VI—3) перенос электрона сопровождается диссоциацией иона, отдавшего электрон, и за счет этого константа равновесия реакции (VI—3) становится величиной размерной и для ее определения требуется абсолютная градуировка прибора. Правда, эта градуировка должна быть выполнена лишь по нейтральным компонентам, так как для ионов достаточно знать отношение парциальных давлений. Величина константы равновесия позволяет найти теплоту реакции (VI—3) по второму или третьему закону. В свою очередь на основании теплоты реакции (VI—3) можно рассчитать теплоту образования аниона B^- при условии, что известны теплоты образования B, AC^-, A и C.

Таким образом, измерение теплот реакций (VI—1—VI—3) во всех случаях позволяет рассчитать неизвестную теплоту образования аниона (B^-, BC^-, B^-) при условии, что известны теплоты образования остальных участников реакции. В немногих случаях были выполнены измерения констант равновесия гетеролитической диссоциации в газовой фазе [1], т. е. реакции

$$AB = A^+ + B^-,\ K_p = \frac{p_{A^+} \cdot p_{B^-}}{p_{AB}}. \qquad (VI-4)$$

В этом случае нужны абсолютные величины давления ионов и молекул и соответствующая градуировка прибора как по нейтральным компонентам, так и по ионам. Измерение констант гетеролитической диссоциации позволяет находить теплоты образования отрицательных ионов, так как теплоты образования положительных, как правило, известны.

В ион-молекулярных реакциях участвуют заряженные частицы, которые создают электрическое поле. Учет поля удобно провести введением электрохимического потенциала для ионов

$$\mu_i^* = \mu_i + Ne\varphi, \qquad (VI-5)$$

где μ_i — химический потенциал одного моля идеального[1] газа,

[1] В идеальном газе отсутствует кулоновское взаимодействие между ионами.

состоящего из ионов; $Ne\varphi$ — работа перемещения одного моля однозарядного газа из бесконечности в точку с потенциалом φ. Потенциал φ зависит от концентрации и заряда ионов. Тем самым учитывается кулоновское взаимодействие.

Условие химического равновесия для ион-молекулярной реакции

$$A^- + B = A + B^-$$

запишется в виде

$$\Sigma \mu_i \nu_i = 0.$$

В данной реакции для всех компонентов реакции $\nu_i = 1$, откуда получаем

$$\mu(B^-) + \mu(A) + e\varphi - \mu(B) - \mu(A^-) - e\varphi = 0.$$

После сокращения членов $e\varphi$, ответственных за электростатическое взаимодействие заряженных частиц, получаем обычное выражение для закона действия масс, а именно:

$$\mu^0(B^-) + RT \ln p_{B^-} + \mu^0(A) + RT \ln p_A - \mu^0(A^-) -$$

$$- RT \ln p_{A^-} - \mu^0(B) - RT \ln p_B = 0, \qquad (VI—6)$$

откуда

$$RT \ln \frac{p_A}{p_B} \cdot \frac{p_{B^-}}{p_{A^-}} = \mu^0(A) + \mu^0(B^-) - \mu^0(A^-) - \mu^0(B), \quad (VI—7)$$

или

$$-RT \ln K_p = \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\,\Delta S_T^0 = \Delta H_0^0 - \Delta \Phi^0. \qquad (VI—8)$$

Уравнения (VI—7) и (VI—8) показывают, что в случае ион-молекулярных реакций расчеты по III закону, т. е. расчеты теплот реакций по экспериментальным значениям констант равновесия, выполняются точно так же, как и для реакций без участия заряженных частиц.

ЭФФУЗИОННАЯ КАМЕРА В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ. СВЯЗЬ ИЗМЕРЯЕМОГО ИОННОГО ТОКА С ДАВЛЕНИЕМ ИОНОВ

В тех случаях, когда исследователя интересует ионный состав насыщенного пара, необходимо зафиксировать ионы, находящиеся в равновесии с конденсированной фазой внутри эффузионной камеры. В таких экспериментах эффузионная камера играет роль ионизационной коробочки масс-спектрометра и на нее подается вытягивающее напряжение.

На рис. VI—1 изображена эффузионная камера и распределение напряженности электрического поля внутри нее. Приведены два варианта: при напряженности поля между вытягивающей линзой и поверхностью эффузионной камеры, равной 40 (пунктирные линии) и 10 В/мм (сплошные линии). На рис. VI—1 выделена эквипотенциаль, отвечающая энергии 0,05 kT. За этой эквипотенциалью (зона I; $eu \leqslant 0{,}05\ kT$) можно пренебречь действием вытягивающего поля и считать, что в этой зоне устанавливается термическое равновесие и движение частиц можно рассматривать как хаотическое, т. е. в соответствии с максвелловским распределением. Выбор величины 0,05 kT условен, с таким же успехом можно выбрать 0,01 или $10^{-3}\ kT$. Как видно из приведенного рисунка, зона I, т. е. зона термического равновесия, прилегает к внутренней поверхности эффузионной камеры. Поток частиц через произвольную площадку s, как заряженных, так и нейтральных, дается уравнением

$$\rho\ \frac{\text{молекула (ион)}}{\text{с}} = p\,(2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}\, s. \qquad (VI—9)$$

Так как измеряемый ионный ток пропорционален потоку, покидающему эффузионную камеру, то в отсутствие вытягивающего поля, когда зона I охватывает всю эффузионную камеру, получаем

$$p = AIT^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} s_{эф}^{-1}, \qquad (VI—10)$$

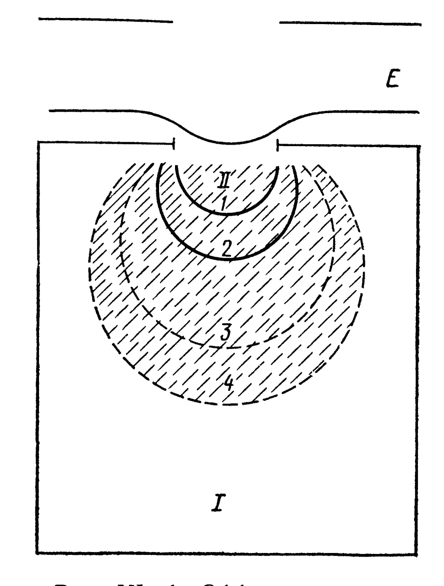


Рис. VI—1. Эффузионная камера в электростатическом поле: I — зона термического равновесия, II — зона действия вытягивающего поля (заштрихована). *1* — E=10 В/мм; кТ; *2* — E=10 Вт/мм; 0,05 кТ; *3* — E=40 В/мм, кТ; *4* — E=40 В/мм, 0,05 кТ. Объяснение см. в тексте

где A — приборная константа.

Обозначим поверхность потенциальной энергии, отвечающей энергии 0,05 kT, буквой s'_u и придадим индекс «II» зоне, ограниченной этой поверхностью и прилегающей к эффузионному отверстию. Источником ионов является поверхность эффузионной камеры, а отбор ионов осуществляется через эффузионное отверстие. Полный поток, покидающий камеру, обозначим ρ_{II} (ион/с), а поток, входящий в зону II из зоны I через поверхность s'_u, — ρ_I. В силу стационарности концентраций в зоне вытягивания можно записать

$$\rho_I = \rho_{II}. \qquad (VI—11)$$

Поток из зоны I в зону II равен

$$\rho_I\left(\frac{\text{ион}}{\text{с}}\right) = p\,(2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}\,s_u'(1-\gamma), \qquad (\text{VI—12})$$

где γ — трансмиссионный коэффициент, равный отношению обратного потока к полному потоку, прошедшему через поверхность s'_u. Так как измеряемый ионный ток пропорционален потоку ρ_{II}, а поток ρ_I связан с давлением ионов внутри эффузионной камеры уравнением (VI—12), то, благодаря условию (VI—11), получаем

$$p = AIT^{\frac{1}{2}}M^{\frac{1}{2}}(s_u')^{-1}(1-\gamma)^{-1}. \qquad (\text{VI—13})$$

Произведение $s'_u(1-\gamma)$ удобно заменить на s_u, т. е.

$$s_u = s'_u(1-\gamma). \qquad (\text{VI—14})$$

Из уравнения IV—13 видно, что s_u есть аналог площади эффузионного отверстия и представляет собой эффективную поверхность, через которую осуществляется эффузия ионов, т. е. истечение с тепловой скоростью. При этом все ионы, прошедшие данную поверхность, покидают камеру с вероятностью, равной единице. Уравнение (V—13) можно переписать в виде

$$p = AIT^{\frac{1}{2}}M^{\frac{1}{2}}s_u^{-1} \qquad (\text{VI—15})$$

либо по аналогии с уравнением (III—44) в виде

$$p = kIT^{\frac{1}{2}}M^{\frac{1}{2}}, \qquad (\text{VI—16})$$

где $k = As_u^{-1}$.

Уравнение (VI—15) совпадает с уравнением (VI—10) с той лишь разницей, что площадь эффузионного отверстия заменена площадью эквипотенциальной поверхности, ограничивающей зону вытягивания II. Физический смысл полученного результата достаточно ясен. Для ионов эквипотенциальная поверхность, ограничивающая зону вытягивания, играет ту же роль, что эффузионное отверстие для молекул, а ее площадь является важной характеристикой, во многом определяющей чувствительность экспериментальной установки.

Наиболее важное следствие из уравнения (VI—15) заключается в том, что, изменяя вытягивающий потенциал, можно увеличить или уменьшить величину s_u, т. е. эффективную зону отбора ионов. Пользуясь терминологией, принятой в работах по эффузионным измерениям, при изменении вытягивающего поля меняется отношение площади эффузии (s_u) и испарения. При нулевом значении вытягивающего поля $s_u = s_{эф}$ уравнение (VI—15) преобразуется в (VI—10). При увеличении вытягивающего поля расширяются границы зоны вытягивания, и в пределе эта граница может достичь поверхности эффузионной камеры.

Реальные различия в отношениях площади эффузии и площади испарения для ионов и молекул могут достигать одного-двух порядков. Величина s_u является параметром, который, в отличие от площади эффузионного отверстия, экспериментально не измеряется. Кроме того, s_u — величина, меняющаяся в ходе эксперимента в зависимости от величины вытягивающего напряжения, температуры и давления ионов в эффузионной камере. Зависимость от температуры связана с тем, что меняется площадь эквипотенциальной поверхности, отвечающей потенциалу 0,05 kT. Зависимость s_u от давления ионов связана с эффектом экранирования при давлениях ионов выше 10^{-9} Па. При этих давлениях дебаевский радиус экранирования становится меньше размеров эффузионной камеры и образуется плазма, которая препятствует проникновению поля внутрь эффузионной камеры. Все это приводит к тому, что в экспериментальной работе предпочтительнее измерять отношение давлений ионов. В этом случае уравнение (VI—15) преобразуется к виду

$$\frac{p_{A^-}}{p_{B^-}} = \frac{I_{A^-}}{I_{B^-}}\left(\frac{M_{A^-}}{M_{B^-}}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (\text{VI—17})$$

Для определения абсолютных величин парциальных давлений ионов требуется градуировка прибора, которая позволяет определить величину k в уравнении (VI—16). Такая градуировка возможна через известные значения констант равновесия реакций гетеролитической диссоциации. Например, пусть известна константа диссоциации на ионы молекулы АВ, т. е.

$$AB = A^+ + B^-;\; K_p \cdot p_{AB} = p_{A^+}\cdot p_{B^-}. \qquad (\text{VI—18})$$

Если известно произведение $p_{A^+}\cdot p_{B^-}$, т. е. величины K_p и p_{AB}, то для определения абсолютных значений p_{A^+} и p_{B^-} достаточно измерить отношение

$$\frac{p_{A^+}}{p_{B^-}} = \frac{I_{A^+}}{I_{B^-}}\left(\frac{M_{A^+}}{M_{B^-}}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (\text{VI—19})$$

Таким образом, для проведения градуировки прибора необходимо измерить отношение давлений положительных и отрицательных ионов в газовой фазе соединения с известным давлением пара и известной величиной константы диссоциации на ионы. После того как выполнены такие измерения, решение системы уравнений (VI—18) и (VI—19) позволяет найти p_{A^+}, p_{B^-} и соответствующие

коэффициенты чувствительности k_{A^+} и k_{B^-} в уравнениях

$$p_{A^+} = k_{A^+} \cdot I_{A^+} \cdot M_{A^+}^{\frac{1}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}}; \qquad \text{(VI—20)}$$

$$p_{B^-} = k_{B^-} \cdot I_{B^-} \cdot M_{B^-}^{\frac{1}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}}, \; k_{A^+} = k_{B^-}. \qquad \text{(VI—21)}$$

Чтобы получить представление о величинах парциальных давлений ионов и нейтральных соединений, рассмотрим систему $KF—UF_4$ [2]. Градуировка прибора была выполнена путем измерения отношения давлений ионов K^+ и UF_5^- при известных значениях давления KUF_5 и константы диссоциации на ионы K^+ и UF_5^-. Полученные результаты привели к следующим величинам парциальных давлений при $T = 1087$ K и составе 33,3 моль.% UF_4:

$$p_{KF} = 6{,}7 \cdot 10^{-1} \text{ Па}, \; p_{UF_5^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-6} \text{ Па},$$

$$p_{UF_4} = 1{,}4 \cdot 10^{-1} \text{ Па}, \; p_{K^+} = 4{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}.$$

$$p_{KUF_5} = 3{,}46 \cdot 10^{-1} \text{ Па}.$$

Как видно из приведенных цифр, давление ионов на 4—5 порядков ниже давления нейтральных компонентов и пренебрежимо мало по отношению к общему давлению в системе. Однако эти давления вполне измеримы и имеют решающее значение при рассмотрении таких свойств, как электропроводность пара.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В НАСЫЩЕННОМ ПАРЕ

В рассмотренном выше примере приведены давления ионов и нейтральных соединений в системе $KF—UF_4$. При ионизации молекул электронным ударом лишь незначительная часть полного молекулярного потока ($10^{-4}—10^{-5}$) сталкивается с электронами и подвергается ионизации. Поэтому на масс-спектрометре одинаково эффективно определяются давления нейтралов и ионов, различающиеся на 4—5 порядков. Динамический диапазон прибора позволяет регистрировать давления нейтралов в интервале $1—10^{-7}$ Па и давление ионов в интервале $10^{-4}—10^{-11}$ Па. Давление 10^{-11} Па отвечает концентрации примерно 1000 ионов в 1 см^3.

При столь низких давлениях дебаевский радиус превышает размеры эффузионной камеры, и в зависимости от величины работы выхода внутренней поверхности эффузионной камеры пар может содержать преимущественно положительные или отрицательные ионы. Для наглядного описания возникающей ситуации удобно воспользоваться широко применяемым в теории электролитов понятием произведения растворимости. Для газофазовой реакции $AB = A^+ + B^-$ можно записать

$$K_p \cdot p_{AB} = p_{A^+} \cdot p_{B^-} = \text{const}.$$

При постоянстве температуры и давления p_{AB} абсолютные значения величин p_{A^+} и p_{B^-} могут изменяться при неизменной величине их произведения. Очевидно, что при увеличении концентрации электронов в паре, или, что то же, при снижении работы выхода электрона с внутренней поверхности эффузионной камеры, будет возрастать величина p_{B^-} и соответственно уменьшаться p_{A^+}. Увеличение работы выхода приведет к противоположным изменениям в системе. Связь между концентрацией заряженных и нейтральных частиц в зависимости от работы выхода электрона с поверхности, на которой происходит термическая ионизация, выражается уравнением Саха — Лангмюра:

$$\frac{n^+}{n^0} = \frac{Q^+}{Q^0} e^{-\frac{E_I - \varphi}{kT}}; \qquad \text{(VI—22)}$$

$$\frac{n^-}{n^0} = \frac{Q^-}{Q^0} e^{-\frac{\varphi - EA}{kT}}, \qquad \text{(VI—23)}$$

где n — концентрация частиц (ионов), Q — полная сумма по состояниям молекул (ионов), φ — работа выхода электрона с поверхности, E_I — потенциал ионизации, EA — сродство к электрону.

Работа выхода металлов лежит в интервале 4—5 эВ, а величины потенциалов ионизации щелочных металлов — 5,14 (Na) — 3,5 (Cs) эВ. Как видно из уравнения (VI—22), атомы щелочных металлов легко могут быть ионизированы на металлических поверхностях с образованием положительных ионов. То же происходит и с соединениями щелочных металлов, с той лишь разницей, что температура должна быть достаточна для того, чтобы происходила термическая диссоциация соли с образованием атомов щелочного металла. Все это способствовало тому, что метод поверхностной ионизации широко используется в настоящее время как чувствительный детектор щелочных металлов. Проводятся также обширные исследования в области поверхностной ионизации с использованием положительных ионов.

Значительно сложнее обстоит дело с отрицательными ионами. Так, в случае галогенидов щелочных металлов сродство к электрону галогенов ($EA \sim 3{,}5$ эВ) ниже работы выхода и, согласно уравнению (VI—23), для получения заметных концентраций отрицательных ионов требуются высокие температуры порядка 2000 K, при которых снижается величина $\frac{\varphi - EA}{kT}$ и доля отрицательных

ионов в потоке нейтральных частиц достигает измеримых значений. Приведенные выше рассуждения указывают на то, что отрицательные ионы оказываются менее доступными, чем положительные. Именно поэтому количество работ по исследованию отрицательных ионов незначительно.

Положение существенно улучшилось начиная с 1979 г., когда в насыщенном паре целого ряда систем и соединений были обнаружены многоатомные отрицательные ионы. Спектр отрицательных ионов оказался исключительно богатым. Для иллюстрации ниже приводятся газофазовые анионы, зарегистрированные в системах $KF—AlF_3$, $KF—BeF_2$, $KF—UF_4$.

Система $KF—AlF_3$: F^-, KF_2^-, $KAlF_5^-$, $KAl_2F_8^-$, AlF_4^-;
система $KF—BeF_2$: $KBe_2F_6^-$, $KBe_3F_8^-$, BeF_3^-, $Be_2F_5^-$, $Be_3F_7^-$;
система $KF — UF_4$: KF_2^-, UF_5^-, UF_6^-, $U_2F_9^-$.

Определить концентрации многоатомных анионов с помощью уравнения Саха — Лангмюра трудно, так как во многих случаях отсутствуют данные о соответствующих нейтральных частицах, как, например, KF_2, AlF_4 и т. д. Попробуем использовать для этой цели величину константы равновесия реакции

$$AlF_4^- = AlF_3 + F^-, \quad K_p = p_{AlF_3} \cdot \frac{p_{F^-}}{p_{AlF_4^-}}. \qquad \text{(VI—24)}$$

Величина этой константы при $T=900$ К составляет $8 \cdot 10^6$ Па. В насыщенном паре чистого трифторида алюминия отношение $\frac{p_{F^-}}{p_{AlF_4^-}} \simeq 10^{-13}$, т. е. давление многоатомного иона AlF_4^- на тринадцать порядков превышает давление F^-. Естественно, что при этих условиях сигнал AlF_4^- легко измерим, а сигнал F^- лежит за порогом чувствительности.

Поскольку энтальпия реакции присоединения F^- к AlF_3 (газ) в настоящее время хорошо известна, для расчета величины EA (AlF_4) нужно оценить энтальпию присоединения атома фтора к газообразному трифториду алюминия. Так как соединение AlF_4 до настоящего времени не обнаружено ни в газовой, ни в конденсированной фазе, то эта величина вряд ли может превысить 46 ккал/моль (2 эВ). Поэтому, приняв для энтальпии присоединения фтора к AlF_3 величину $\Delta H_0^0=1\pm1$ эВ, можно записать следующий термодинамический цикл (для реакций в газовой фазе):

$$AlF_3+F=AlF_4,\ \Delta H_0^0(\text{VI—25}) = -1\pm1 \text{ эВ}; \qquad \text{(VI—25)}$$

$$AlF_3+F^-=AlF_4^-,\ \Delta H_0^0\ (\text{VI—26}) = -5{,}1\pm0{,}1 \text{ эВ}; \qquad \text{(VI—26)}$$

$$F+e=F^-,\ \Delta H_0^0\ (\text{VI—27}) = -3{,}40\pm0{,}01 \text{ эВ}; \qquad \text{(VI—27)}$$

$$AlF_4+e=AlF_4^-,\ \Delta H_0^0\ (\text{VI—28}) = -EA(AlF_4). \qquad \text{(VI—28)}$$

Откуда

$$EA(AlF_4) = \Delta H_0^0\ (\text{VI—25}) - \Delta H_0^0\ (\text{VI—26}) + EA(F) = $$
$$= 3{,}4+5{,}1-1 = 7{,}5\pm1{,}0.$$

Приведенная оценка показывает, что в случае многоатомных ионов можно сохранить логику рассуждений, основанную на уравнении Саха — Лангмюра. При этом достаточно принять, что многоатомные ионы образованы из радикалов, обладающих аномально высоким сродством к электрону. Последнее обстоятельство и приводит к тому, что концентрация таких ионов в насыщенном паре при относительно низких температурах оказывается соизмеримой и даже выше концентрации положительных.

Выше рассматривалось влияние работы выхода на соотношение концентраций положительных и отрицательных ионов в эффузионной камере при давлениях ионов ниже 10^{-9} Па, когда дебаевский радиус экранирования превышает размеры эффузионной камеры. Напомним, что величина дебаевского радиуса экранирования связана с температурой и концентрацией заряженных частиц уравнением

$$r_D \simeq 5 \left(\frac{T}{n}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad \text{(VI—29)}$$

где n — концентрация заряженных частиц в 1 см^3.

При давлении 10^{-9} Па и температуре 1000 К дебаевский радиус приблизительно равен 8 мм. Тогда объем сферы, в которой может наблюдаться отклонение от электронейтральности за счет теплового движения, близок к внутреннему объему эффузионной камеры. При дальнейшем увеличении концентрации заряженных частиц дебаевский радиус становится меньше размеров эффузионной камеры и пар делается электронейтральным.

Разница концентраций положительных и отрицательных ионов существует лишь в приповерхностном слое, имеющем высоту, равную дебаевскому радиусу. В том случае, когда дебаевский радиус становится меньше диаметра эффузионного отверстия, экспериментально не должно наблюдаться отклонения от электронейтральности, так как отбор ионов осуществляется из зоны, где пар электронейтрален (при $T=1000$ К, $p=10^{-5}$ Па, $d=0{,}3$ мм, $r_D=0{,}25$ мм). При давлениях 10^{-9}—10^{-7} Па дебаевский радиус лежит в интервале между диаметрами эффузионной камеры и эффузионного отверстия. Зона вытягивания захватывает как область электронейтральности (центральная часть), так и область приповерхностного слоя, и, следовательно, потоки положительных и отрицательных ионов не обязательно должны быть равными.

К сожалению, мы вынуждены ограничиться лишь качественными рассуждениями, так как до настоящего времени нет полного описания работы эффузионной камеры в переходном режиме с учетом дебаевского радиуса, вытягивающего поля и работы выхода электронов с внутренней поверхности. Не следует также забывать, что здесь рассматриваются ионные соединения, в парах

которых концентрация электронов пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией ионов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ. ВЫБОР СТАНДАРТА. ИЗМЕРЕНИЕ ИОНА F^-

Эффузионный метод с масс-спектральным анализом продуктов испарения позволяет измерять константы равновесия ион-молекулярных реакций. На основании величин констант равновесия удается рассчитать теплоту реакций. В этих реакциях участвуют как минимум два иона. Для определения теплоты образования одного из них необходимо знать теплоту образования второго. Метод по существу является сравнительным, поэтому необходим надежный стандарт сравнения. В случае положительных ионов не возникает такой проблемы, так как любой атом щелочного металла может служить для этих целей. Для отрицательных ионов ситуация оказалась сложнее. Очевидные стандарты, такие как F^-, O^-, оказались трудноизмеримы в эффузионном эксперименте при относительно низких температурах.

Рассмотрим, например, как решается задача измерения иона F^-. В насыщенном паре системы $KF—AlF_3$ при составах, близких к чистому трифториду алюминия, где активность трифторида равна единице, отношение парциальных давлений $p_{AlF_4^-}/p_{F^-} \simeq 10^{13}$ при $T=900$ K

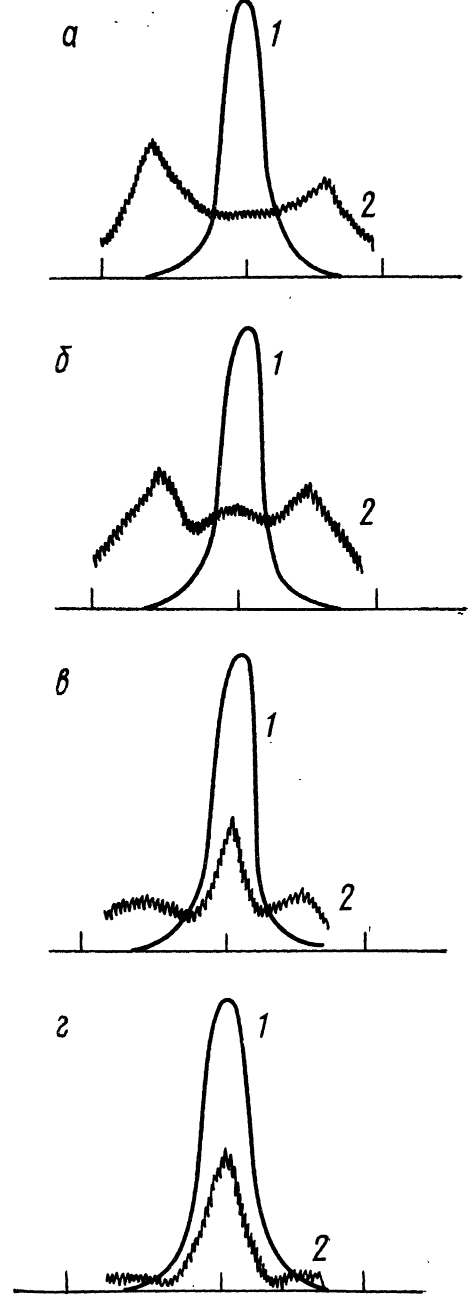
$$K_p = p_{AlF_3} \cdot \frac{p_{F^-}}{p_{AlF_4^-}} = 7 \cdot 10^{-20}; \quad p_{AlF_3} = 7 \cdot 10^{-7}. \quad \text{(VI—30)}$$

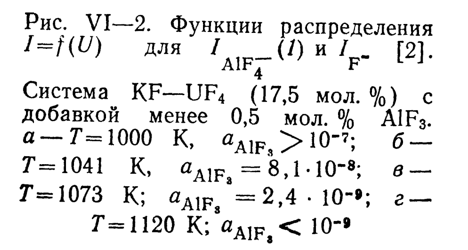
При этом фоновая интенсивность иона F^- составляет примерно 10^{-4} от интенсивности полного потока отрицательных ионов, который в этих условиях слагается из интенсивностей ионов AlF_4^-, $Al_2F_7^-$ и $KAl_2F_8^-$. Для того чтобы получить измеримый полезный сигнал F^-, т. е. сигнал, превышающий величину фона, необходимо снизить отношение $p_{AlF_4^-}/p_{F^-}$ с величины 10^{13} до величины менее 10^4. При постоянной температуре это можно сделать путем понижения давления AlF_3. Проще всего это достигается введением второго компонента и снижением активности трифторида алюминия.

В рассматриваемом примере при добавлении фторида калия и переходе к составам, где активность фторида калия равна единице, снижение активности трифторида алюминия ($\sim 10^{-7}—10^{-8}$) оказалось недостаточным. Поэтому в качестве разбавителей добавляли UF_4 и HfF_4, что позволило добиться дальнейшего уменьшения давления трифторида алюминия и получить измеряемый полезный сигнал аниона F^-.

На рис. VI—2 представлены соответствующие функции распределения $I=f(U)$, которые показывают, как появляется полезный сигнал. Превышение сигнала над фоном начинается лишь при активностях трифторида алюминия менее $10^{-7(8)}$, т. е. когда его давление уменьшилось более чем на семь порядков.

В дальнейшем удалось подобрать системы, где $I(F^-)$ иона F^- можно было сравнительно легко измерить. Здесь использовался как фактор снижения активности, так и температурный фактор. Кроме того, исследовались соединения, теплота присоединения фтор-аниона к которым заметно ниже, чем у трифторида алюминия, а следовательно, и соотношение сигналов многоатомного аниона и фтораниона более благоприятно для одновременного измерения. В настоящее время путем прямых измерений с участием фтор-аниона найдены теплоты образования нескольких газофазовых анионов. Эти анионы широко используются в качестве стандарта в ион-молекулярных реакциях и заменяют фтор-анион. Измерения с участием фтор-аниона выполнены для KF_2^-, AlF_4^-, ScF_4^-, LaF_4^-, UF_5^-, HfF_5^-.




Рис. VI—2. Функции распределения $I=f(U)$ для $I_{AlF_4^-}$ (*1*) и I_{F^-} [2]. Система $KF—UF_4$ (17,5 мол. %) с добавкой менее 0,5 мол. % AlF_3. *а* — $T=1000$ K, $a_{AlF_3} > 10^{-7}$; *б* — $T=1041$ K, $a_{AlF_3} = 8{,}1 \cdot 10^{-8}$; *в* — $T=1073$ K; $a_{AlF_3} = 2{,}4 \cdot 10^{-9}$; *г* — $T=1120$ K; $a_{AlF_3} < 10^{-9}$

Наиболее широко в качестве стандарта используется анион AlF_4^-, преимущество которого заключается в том, что трифторид алюминия можно вводить в исследуемую систему в виде малой, т. е. менее 0,5%, добавки. Такая добавка не меняет величин парциальных давлений основных компонентов системы. При вычислении величин парциальных давлений и констант равновесия можно использовать литературные данные. При этом величины, необходимые для расчета и относящиеся к стандарту, легко определяются в ходе эксперимента. Этими величинами являются парциальное давление иона AlF_4^- и молекулы AlF_3. Интенсивность иона AlF_4^- измеряется в эксперименте, а давление трифторида алюминия рассчитывается на основании измерения отношения интенсивностей ионов типа $\frac{I_{Al_2F_7^-}}{I_{AlF_4^-}}$ и $\frac{I_{KAl_2F_8^-}}{I_{AlF_4^-}}$. Подробнее об этом будет написано в следующем разделе, посвященном определению активностей.

Значительно сложнее обстоит дело с кислородсодержащими соединениями. Выбор в качестве стандарта кислород — аниона не перспективен в связи с низким значением сродства к электрону атома кислорода.

Трудно реализовать условия, в которых в насыщенном паре в ячейке Кнудсена будут соизмеримые концентрации многоатомных кислородсодержащих анионов и кислород-аниона. Естественно, что речь идет об эффузионном методе. В пламенах, плазме, разрядах такие условия вполне осуществимы. Для кислородсодержащих анионов в качестве стандарта также использовался анион AlF_4^-, но в исследуемую систему добавлялся не трифторид алюминия, а комплексная соль $KAlF_4$. При этом измерялись константы равновесия реакции анионного обмена, как, например,

$$KReO_4 + AlF_4^- = ReO_4^- + KAlF_4,$$

$$KPO_3 + AlF_4^- = PO_3^- + KAlF_4. \qquad (VI—31)$$

Как и в случае с трифторидом алюминия, давление вещества-стандарта, в частности $KAlF_4$, определялось путем измерения отношения интенсивностей ионных токов отрицательных ионов $I_{KAl_2F_8^-}/I_{AlF_4^-}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ И ПРОВЕРКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В масс-спектрометрии для определения активности компонента a_A часто используются измерения парциальных давлений различных ассоциатов. Такие измерения возможны, поскольку величина p_A может быть выражена через парциальные давления более сложных ассоциатов и константу равновесия. Так, например, в

простейшем случае димеризации (полимеризации) пара активность может быть выражена как

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^0} = \left(\frac{p_{A_2}}{p_{A_2}^0}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{p_{A_3}}{p_{A_3}^0}\right)^{\frac{1}{3}}$$

и т. д.

Аналогичная возможность представляется и при исследовании ион-молекулярных равновесий. Первые такие измерения были выполнены в 1976 г. в системе $NaF—ScF_3$ [3]. Были измерены отношения ионных токов $I_{Na_2F^+}/I_{Na^+}$ над чистым фторидом натрия и в насыщенном паре системы $NaF—ScF_3$. Активность фторида натрия определялась по уравнению

$$a_{NaF} = \frac{p_{NaF}}{p_{NaF}^0} = \frac{K_p \cdot p_{Na_2F^+} / p_{Na^+}}{K_p \cdot p_{Na_2F^+}^0 / p_{Na^+}^0}, \qquad (VI—32)$$

где $K_p = p_{NaF} \cdot p_{Na^+}/p_{Na_2F^+}$ — константа равновесия ион-молекулярной реакции $Na_2F^+ = NaF + Na^+$.

До настоящего времени нет других примеров определения активности путем измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций с участием положительных ионов. Однако почти в каждой работе с отрицательными ионами приводятся данные, которые позволяют рассчитать активность на основе измерений интенсивностей ионных токов. На практике встречаются различные схемы расчета. Наиболее простая хорошо иллюстрируется на примере дифторида бериллия, активность которого в бинарной системе $NaF—BeF_2$ легко рассчитывается по уравнению

$$a_{BeF_2} = \frac{I_{Be_2F_5^-}}{I_{BeF_3^-}} \Bigg/ \frac{I^0_{Be_2F_5^-}}{I^0_{BeF_3^-}} = \frac{I_{Be_3F_7^-}}{I_{Be_2F_5^-}} \Bigg/ \frac{I^0_{Be_3F_7^-}}{I^0_{Be_2F_5^-}}, \qquad (VI—33)$$

где индекс «о» относится к измерениям в насыщенном паре чистого дифторида бериллия.

Измерение отношений указанного вида обычно позволяет определять величины активности вплоть до 10^{-5}. При более низких значениях активности интенсивность тяжелых ионов $Be_2F_5^-$ и $Al_2F_7^-$ становится столь малой, что находится за пределом чувствительности схемы регистрации. Для определения более низких значений активности нужно использовать равновесия с участием более стабильных анионов. Так, например, теплоты реакций типа $BeF_3^- + BeF_2 = Be_2F_5^-$ лежат в интервале 40—60 ккал/моль, а для реакций $UF_4 + F^- = UF_5^-$ и $AlF_3 + F^- = AlF_4^-$ — в интервале 100—120 ккал/моль. Поэтому при температурах около 1000 К соизмеримые давления ионов BeF_3^- и $Be_2F_5^-$ наблюдаются при активностях от 1 до 10^{-5}, а в случае равновесия с участием F^- — при активностях ниже 10^{-8}. Кроме того, могут быть использованы реакции типа

$$UF_4 + AlF_4^- = UF_5^- + AlF_3. \qquad (VI—34)$$

В некоторых работах применяется и более сложная схема расчета давления (активности) с использованием двух равновесий: одного — с участием нейтральных соединений, а другого — с участием ионов. Например, давление добавки трифторида алюминия (добавка менее 1%) в системе $KF—UF_4$ было рассчитано с использованием численных значений констант равновесия двух химических реакций:

$$KAlF_4 = KF + AlF_3, \quad K_p = p_{KF} \cdot p_{AlF_3}/p_{KAlF_4}; \qquad (VI—35)$$

$$KAlF_4 + AlF_4^- = KAl_2F_8^-, \quad K_p = p_{KAl_2F_8^-}/p_{AlF_4^-} \cdot p_{KAlF_4}. \qquad (VI—36)$$

Расчет проводился по формуле

$$p_{AlF_3} = \frac{K_p(VI—35)}{p_{KF} \cdot K_p(VI—36)} \cdot \frac{p_{KAl_2F_8^-}}{p_{AlF_4^-}}. \qquad (VI—37)$$

При этом величины K_p (VI—35) и K_p (VI—36) брались из литературы, а отношение давлений ионов измерялось непосредственно в эксперименте. Такой подход позволил определить активности трифторида алюминия в интервале от 10^{-5} до 10^{-10}.

Методика измерения активности сыграла заметную роль и при измерении констант ион-молекулярных равновесий эффузионным методом. Ранее было показано, что при наличии вытягивающего поля условия эффузии ионов и молекул существенно различны и эффузионная камера не гарантирует термодинамического равновесия между ионами и молекулами. Требовались прямые экспериментальные доказательства того, что достигнуто состояние термодинамического равновесия между ионами и молекулами. Общепринятый подход в таких случаях сводится к тому, что проверяется соблюдение закона действующих масс в эксперименте. При этом меняют давление одного из участников равновесия при постоянной температуре и наблюдают за изменением других парциальных давлений. При равновесии эти изменения должны быть такими, чтобы сохранилось постоянное значение величины K_p.

Подобная проверка была проведена для системы $NaF—AlF_3$ [4], в кристаллической фазе которой существуют два кристаллических соединения $3NaF \cdot AlF_3$ и $5NaF \cdot 3AlF_3$ и три гетерогенные области: область I, состоящая из кристаллов NaF и $3NaF \cdot AlF_3$, область II, состоящая из кристаллов $3NaF \cdot AlF_3$ и $5NaF \cdot 3AlF_3$, область III, состоящая из кристаллов $5NaF \cdot 3AlF_3$ и AlF_3. Данная система была исследована по традиционной методике высокотемпературной масс-спектрометрии, и были определены давления AlF_3 и $NaAlF_4$ в каждой из гетерогенных областей. Затем был изучен ионный состав насыщенного пара системы и зарегистрированы отрицательные ионы AlF_4^-, $Al_2F_7^-$ и $NaAl_2F_8^-$. Можно записать следующие равновесия с участием данных ионов:

$$Al_2F_7^- = AlF_4^- + AlF_3; \quad K_p(VI—38) = p_{AlF_3}\, p_{AlF_4^-}/p_{Al_2F_7^-}, \qquad (VI—38)$$

$$NaAl_2F_8^- = AlF_4^- + NaAlF_4; \quad K_p(VI—39) = p_{NaAlF_4}\, p_{AlF_4^-}/p_{NaAl_2F_8^-}. \qquad (VI—39)$$

Известно, как меняется p_{AlF_3} и p_{NaAlF_4} при переходах между областями I, II, и II, III (при T=const). Для сохранения величины K_p отношение парциальных давлений ионов, входящих в выражения (VI—38) и (VI—39), должны измениться точно в такое же число раз. Подобные измерения были проведены, и оказалось, что величины K_p (VI—38) и K_p (VI—39) сохраняют постоянное значение при изменении парциальных давлений, т. е. при измерениях в разных областях диаграммы состояния T=const. В табл. VI—1 приведены экспериментальные данные, которые доказывают наличие термодинамического равновесия между нейтральными и заряженными частицами в условиях эффузионного эксперимента. Данные в таблице представлены таким образом, что можно видеть величины активностей, определенные двумя независимыми методами: в одном случае — путем измерения парциальных давлений нейтральных соединений, в другом — путем измерения отношения парциальных давлений ионов. Совпадение этих величин означает постоянство константы равновесия ион-молекулярной реакции K_p при изменении величины давления (T=const).

Таблица VI-1

Отношение интенсивностей в масс-спектре и активности в системе $NaF—AlF_3$ ($T = 910$ K)

Гетерогенная область	I_i/I_j		Активность (p/p^0)*			
	$i = Al_2F_7^-$, $j = AlF_4^-$	$i = NaAl_2F_8^-$, $j = AlF_4^-$	$NaAlF_4$ [5]	$NaAlF_4$ [4]	AlF_3 [5]	AlF_3 [4]
I	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0
II	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7 \cdot 10^{-1}$	$4{,}1 \cdot 10^{-1}$	$4{,}4 \cdot 10^{-1}$	$11{,}0 \cdot 10^{-2}$	$9{,}0 \cdot 10^{-2}$
III	—	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	—

* За p^0 принято парциальное давление молекул $NaAlF_4$ в гетерогенной области I

В дальнейшем было получено много дополнительных сведений, которые подтвердили наличие ион-молекулярного равновесия в экспериментах, где действует вытягивающее поле с напряженностью в пространстве перед эффузионным отверстием порядка 10—80 В/мм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ

Экспериментальные установки, предназначенные для исследования ион-молекулярных равновесий, мало чем отличаются от приборов для исследования паров труднолетучих соединений (см. главу III). Здесь также имеется эффузионная камера с блоком

нагрева, стабилизации и измерения температуры. Для измерения потока ионов и их разделения по массам используются те же масс-анализаторы и регистрирующие устройства. Основное отличие заключается в том, что источником ионов служит сама эффузионная камера, которая выполняет роль ионизационной коробочки. Естественно, что при этом эффузионная камера находится под положительным или отрицательным потенциалом в несколько тысяч вольт. Возникает проблема одновременной электро- и теплоизоляции эффузионной камеры.

Специфичной для этих установок оказалась и проблема фона. Если в традиционной методике высокотемпературной масс-спектрометрии разделение фонового и полезного сигналов проводится с помощью подвижной заслонки, перекрывающей доступ молекулярному пучку в ионизационную камеру, и, реже, на приборах высокого разрешения прямым разрешением дуплета, состоящего из органического фона и искомого сигнала, то при измерении ионной составляющей пара оба эти пути оказались непригодными.

Фоновые ионы образуются главным образом на поверхности вокруг эффузионного отверстия и в результате ион-молекулярных реакций в пространстве перед эффузионным отверстием. Очевидно, что в условиях, когда вытягивание ионов происходит непосредственно из эффузионной камеры, мы не можем воспользоваться подвижной заслонкой. Для того чтобы определить место образования ионов, необходимо специальное устройство. Таким устройством оказались пластины отклоняющего конденсатора, подробно описанные в главе III (с. 75). Пластины позволяют измерить распределение кинетических энергий ионов по заданному направлению z, совпадающему с вектором напряженности магнитного поля анализатора.

Поскольку электростатическое вытягивающее поле обладает осевой симметрией, а ось симметрии проходит через центр эффузионного отверстия и центр отверстия в вытягивающей линзе, то образование ионов вдали от оси симметрии в пространстве между эффузионной камерой и вытягивающей линзой приводит к тому, что эти ионы имеют дополнительную скорость в направлении, перпендикулярном оси симметрии. Дополнительная составляющая скорости в направлении z легко фиксируется с помощью пластин отклоняющего конденсатора. Таким образом оказалось возможным определить место образования ионов и ввести такую характеристику, как разрешение по расстоянию (В/мм), с помощью которой можно определить, на каком расстоянии от центра эффузионной камеры находится источник ионного пучка, а также размеры поверхности, с которой происходит эмиссия ионов. При описании экспериментальных установок будут даны количественные характеристики, иллюстрирующие сказанное.

Поверхность эффузионной камеры — основной источник посторонних ионов. В то же время в масс-спектре наблюдались легкие ионы, главным образом F^-, которые имели полную кинетическую энергию на 20—40 эВ ниже, чем все остальные. Их эффективная (кажущаяся) масса принимала нецелочисленные значения. Так, например, в масс-спектре насыщенного пара системы $KF—AlF_3$ отличались два пика с отношением $m/e = 19{,}0$ и $m/e = 18{,}8$. Оба пика соответствовали иону F^-, но с разными кинетическими энергиями. Первый был образован на эквипотенциали 2000 В, второй — 1970 В. Источником происхождения второго пика, вероятно, служат ион-молекулярные реакции, где бомбардирующими частицами являются ионы, например AlF_4^-, разогнанные до энергии 20—40 эВ, а мишенью — нейтральные частицы AlF_3, H_2O, HF. Вода и фтористый водород всегда присутствуют в фоновом спектре прибора при работе со фторидами.

Образование F^- протекает по схеме $AlF_4^- + A = AlF_3 + F^- + A$ либо по любому другому возможному механизму ион-молекулярных реакций. В общем случае для определения источника образования ионов приходится анализировать профиль масс-спектральной линии, т. е. проводить анализ полной кинетической энергии иона. Такой анализ на приборах с разрешением до 500 позволяет обнаружить ионы, кинетическая энергия которых на несколько вольт ниже, чем пройденная разность потенциалов. Перейдем к описанию конкретных экспериментальных установок.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Первая работа по измерению констант равновесия ион-молекулярных реакций эффузионным методом была выполнена Чапкой в 1959 г. [6]. Объектом исследования служили соли KCl, KBr и RbCl. Были измерены константы равновесия реакций типа $K^+ + KCl = K_2Cl^+$. В ходе работы автор обратил внимание на трудности измерения константы равновесия. Молекулы KCl попадали на поверхность эффузионной камеры, что приводило к образованию ионов K^+ за пределами самой камеры.

Для того чтобы избавиться от таких ионов, было предложено использовать дефокусирующий режим работы, который реализуется при $E_2 > E_1$, где E_1 — напряженность поля между вытягивающей линзой и поверхностью эффузионной камеры, E_2 — напряженность поля между вытягивающей и ускоряющей линзами (см. рис. VI—3). В этом случае ионы, образованные на краях эффузионного отверстия, рассеиваются и не попадают в коллимирующую щель ионного источника. На рис. VI—3 приведена установка, созданная в Институте высоких температур АН СССР (ИВТ АН) [7]. Особенности установки: а) дефокусирующий режим работы, б) диаметр отверстия в вытягивающей линзе меньше диаметра эффузионного отверстия — способствуют регистрации только тех ионов, которые истекают из эффузионного отверстия.

На данной установке были выполнены измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций с участием положительных

ионов, а позднее — с участием отрицательных. Данные по теплотам образования положительных ионов приведены в табл. VI—2. Здесь же представлены результаты, полученные на аналогичной установке в Ивановском химико-технологическом институте [7—14].

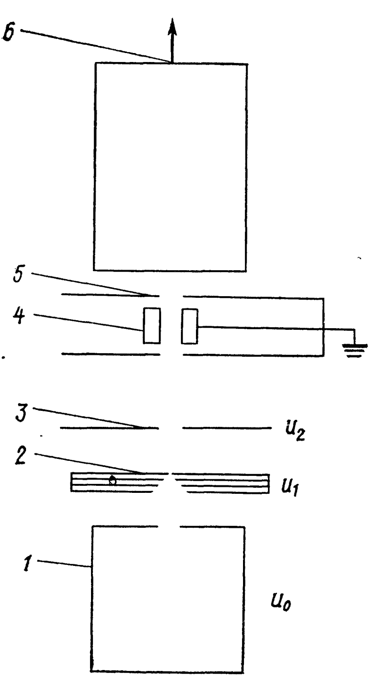


Рис. VI—3. Схема источника ионов [6]: *1* — ячейка диаметром 15 мм (диаметр отверстия 1 мм); *2* — вытягивающий электрод (диаметр отверстия 0,4 мм) с набором радиационных экранов; *3* — фокусирующий электрод (диаметр отверстия 1,5 мм); *4* — корректирующие линзы; *5* — выходная щель источника 0,2×15 мм; U_0=2000 В; U_1=2000÷1800 В; U_2=2000÷1750 В; *6* — отклоняющий конденсатор

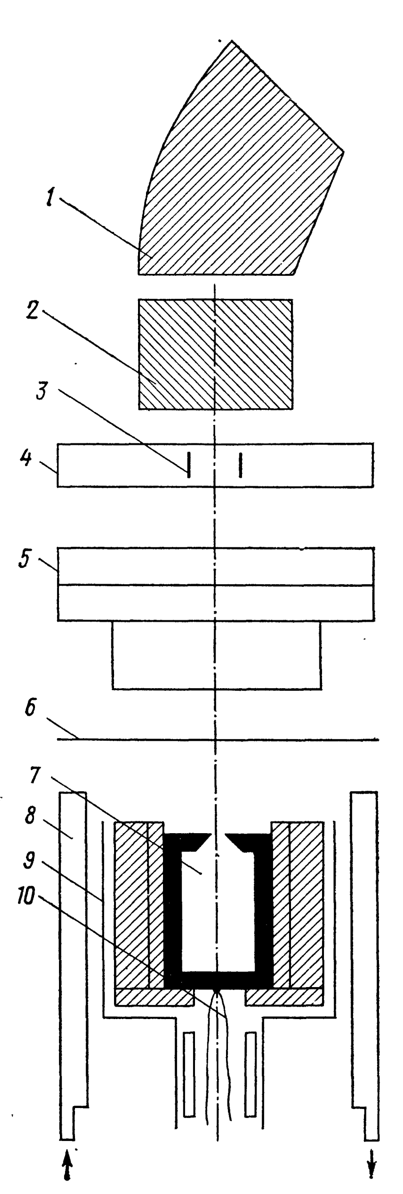


Рис. VI—4. Схема источника ионов [18]: *1* — магнит; *2* — отклоняющие пластины; *3* — корректирующие линзы (±150); *4* — коллимирующие щели; *5* — фокусирующая линза; *6* — вытягивающая линза; *7* — эффузионная ячейка (—2000 В); *8* — водяная рубашка; *9* — печь; *10* — термопара

Таблица VI-2

Теплоты образования положительных ионов

Реакция	Ион	$-\Delta H^0_{f,0}$, ккал/моль
$K_3SO_4^+ = K^+ + [K_2SO_4]$	$K_3SO_4^+$	+181±3
$Cs_3SO_4^+ = Cs^+ + [Cs_2SO_4]$	$Cs_3SO_4^+$	+195±3
$K_3CO_3^+ = K^+ + [K_2CO_3]$	$K_3CO_3^+$	⩽127
$Cs_3CO_3^+ = Cs^+ + [Cs_2CO_3]$	$Cs_3CO_3^+$	+142±3
$K_2BO_2^+ = K^+ + [KBO_2]$	$K_2BO_2^+$	+85,7±4,0
$K_3B_2O_4^+ = K_2BO_2^+ + [KBO_2]$	$K_3B_2O_4^+$	+296±10
$Cs_2BO_2^+ = Cs^+ + [CsBO_2]$	$Cs_2BO_2^+$	+99±5
$Cs_3B_2O_4^+ = Cs_2BO_2^+ + [CsBO_2]$	$Cs_2B_2O_4^+$	+311±10
$Na_2F^+ = Na^+ + [NaF]$	Na_2F^+	—13,3±1
$2Na_2F^+ = Na^+ + Na_3F_2^+$	$Na_3F_2^+$	+103±3
$NaScF_3^+ = Na^+ + [ScF_3]$	$NaScF_3^+$	+188±2
$Na_2ScF_4^+ = Na_2F^+ + [ScF_3]$	$Na_2ScF_4^+$	+340±2
$Na_3ScF_5^+ + Na^+ = 2Na_2F^+ + [ScF_3]$	$Na_3ScF_5^+$	+481±2
$Na_4ScF_6^+ + 2Na^+ = 3Na_2F^+ + [ScF_3]$	$Na_4ScF_6^+$	+617±10
$K_3O^+ = K^+ + K_2O$	K_3O^+	—52,1±7,0
$K_3O_2^+ = K^+ + K_2O_2$	$K_3O_2^+$	—31,0±8,0
$K_2^+ = K^+ + K$	K_2^+	—119,1±5,0
$K_2O^+ + K = K_2O + K^+$	K_2O^+	—85,7±6,0
$K_2O_2^+ + K = K_2O_2 + K^+$	$K_2O_2^+$	—58,5±6,0
$Cs_3O^+ = Cs^+ + Cs_2O$	Cs_3O^+	—32,6±6,0
$Cs_3O_2^+ = Cs^+ + Cs_2O_2$	$Cs_3O_2^+$	—10,9±6,0
$Cs_2^+ = Cs + Cs^+$	Cs_2^+	—102,4±2,0
$Cs_2O^+ + Cs = Cs_2O + Cs^+$	Cs_2O^+	—64,4±5,0
$Cs_2O_2^+ + Cs = Cs_2O_2 + Cs^+$	$Cs_2O_2^+$	—43,0±5,0
$Ba_2I_3^+ = BaI^+ + [BaI_2]$	$Ba_2I_3^+$	30±5
$Ba_3I_5^+ = BaI^+ + 2\,[BaI_2]$	$Ba_3I_5^+$	156±5
$3BaI^+ + Ba_2Cl_3^+ = 3BaCl^+ + Ba_2I_3^+$	BaI^+	—109±5
$BaCl^+ + Ba_2ICl_2^+ = BaI^+ + Ba_2Cl_3^+$	$Ba_2ICl_2^+$	85±8
$BaI^+ + Ba_2I_2Cl^+ = BaCl^+ + Ba_2I_3^+$	$Ba_2I_2Cl^+$	59±8
$Ba_2Cl_3^+ = BaCl^+ + [BaCl_2]$	$Ba_2Cl_3^+$	+112±5
$Ba_2Br_3^+ = BaBr^+ + [BaBr_2]$	$Ba_2Br_3^+$	+74±7

Реакция	Ион	$-\Delta H^0_{f,0}$, ккал/моль
$Ba_3Cl_5^+ = BaCl^+ + 2[BaCl_2]$	$Ba_3Cl_5^+$	306±6
$Ba_3Br_5^+ = BaBr^+ + 2[BaBr_2]$	$Ba_3Br_5^+$	232±7
$Ba_2Cl_2Br^+ + BaCl = Ba_2Cl_3^+ + BaBr$	$Ba_2Cl_2Br^+$	101±10
$Ba_2ClBr_2^+ + BaBr = Ba_2Br_3^+ + BaCl$	$Ba_2ClBr_2^+$	88±10

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

На рис. VI—4 приведена экспериментальная установка, созданная на химическом факультете МГУ. Отличительные черты установки заключаются в следующем. Во-первых, авторы отказались от работы в дефокусирующем режиме и, как обычно в масс-спектрометрии, проводили настройку по максимуму интенсивности

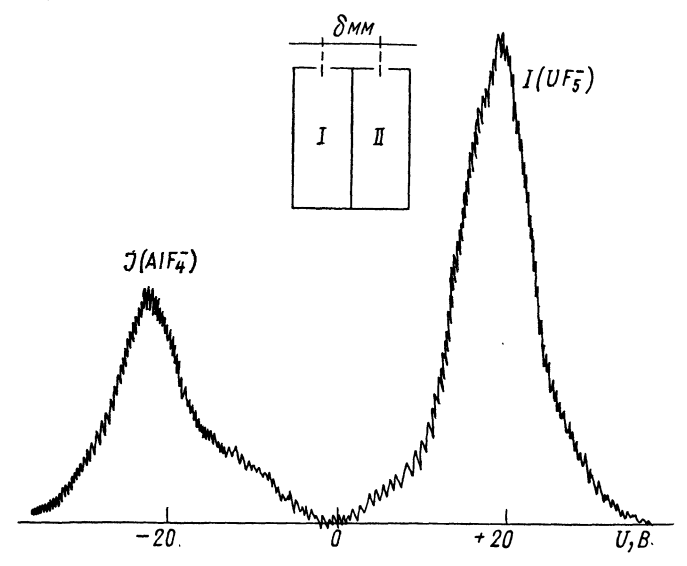


Рис. VI—5. Функции $I=f(N)$ для ионов, образованных в различных секциях сдвоенной эффузионной ячейки: I — $NaF—AlF_3$, II — $KF—UF_4$, $T=1050$ K

ионного тока. Во-вторых, диаметр отверстия в вытягивающей линзе превышал диаметр эффузионного отверстия. Таким образом были сняты все меры предосторожности против попадания ионов с поверхности в измеряемый ионный поток. При этом вся тяжесть борьбы с фоном перенеслась на пластины отклоняющего конденсатора. От фона не избавляются, но оказывается возможным его измерить и отделить от полезного сигнала.

На рис. VI—5 представлены экспериментальные данные, характеризующие разрешающую силу данного прибора по расстоянию. В опытах использовалась сдвоенная эффузионная камера с двумя эффузионными отверстиями, расположенными на расстоянии 8 мм друг от друга. В одну из ячеек помещался образец системы $NaF—AlF_3$, в другую — $KF—UF_4$ и регистрировались ионные токи AlF_4^- и UF_5^-. Как видно из рис. VI—5, максимуму ионного тока AlF_4^- соответствует напряжение —18 В, максимум UF_5^- лежит при напряжении +23,5 В. Разность потенциалов между максимумами — 41,8 В. Полуширина пика на полувысоте составляет 2,7 В, дисперсия — 5,2 В/мм. Таким образом, если источники ионов отстоят друг от друга на расстоянии 0,5 мм, то максимумы интенсивностей ионных токов отстоят на 2,6 В при полуширине пика на полувысоте 2,7 В.

Приведенные цифры показывают, что данная установка имеет разрешающую способность по расстоянию около 0,5 мм. Диаметр эффузионного отверстия составил 0,3—0,4 мм. Аппаратура позволяла легко отличать ионы из эффузионного отверстия от ионов, образованных на поверхности эффузионной камеры. На рис. VI—6 приведена функция $I_{ZrF_5^-} = f(U)$ в условиях нормальной работы эффузионной камеры *а* и после выползания вещества на поверхность (зарастание эффузионного отверстия *б*, *в*).

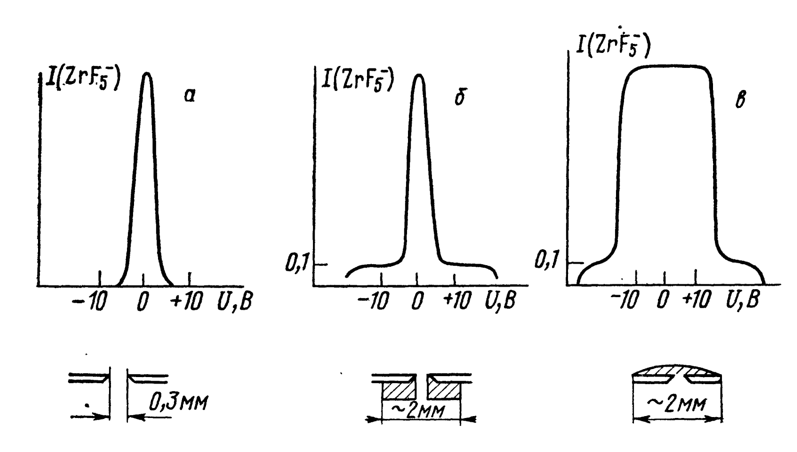


Рис. VI—6. Вид функции $I_{ZrF_5^-}=f(U)$ при нормальной работе (*а*) и после появления вещества на внешней поверхности эффузионной ячейки (*б*, *в*). Объяснение см. в тексте

Рис. VI—6, *в* соответствует случаю, когда вещество появилось на внешней поверхности и образовало пятно диаметром около 2 мм. Как видно из приведенных данных, функция $I=f(U)$

служит чувствительным индикатором к величине излучающей поверхности. Ширина распределения позволила рассчитать размер поверхности, испускающей ионы. Проверка расчета была выполнена прямым измерением площади «пятна» на поверхности эффузионной камеры.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ КАК ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ, ТАК И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Выше рассмотрены два типа установок, на которых путем переключения потенциалов на противоположные по знаку значения можно последовательно выполнять измерения как с положительными, так и с отрицательными ионами. Основное преимущество таких установок — возможность прямых измерений констант гетеролитической диссоциации нейтральных соединений в газовой

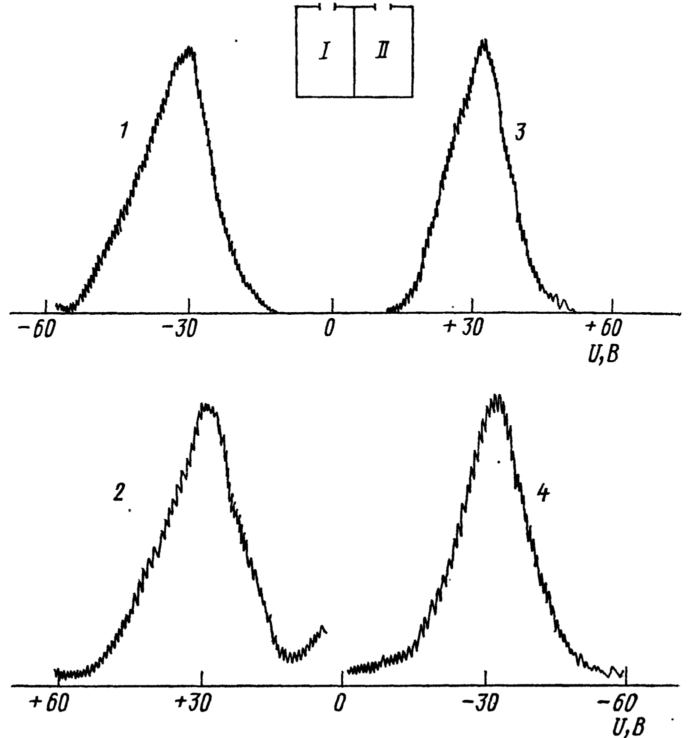


Рис. VI—7. Зависимость интенсивности ионного тока (I) от потенциала на отклоняющих пластинах (T=810 К): *1* — $I_{AlF_4^-}$ (× 20) из ячейки, содержащей систему KF—AlF₃ (I); *2* — I_{K^+}(× 20) из ячейки (I); *3* — $I_{ReO_4^-}$ (× 70) из ячейки, содержащей KReO₄ (II); *4* — I_{K^+} из ячейки (II)

фазе. Однако такие измерения требуют абсолютной градуировки прибора и введения стандарта. Для этого используется сдвоенная эффузионная камера, в одну из секций которой загружается стандарт сравнения. Регистрируются положительные и отрицательные ионы из каждой камеры.

На рис. VI—7 представлены функции $I=f(U)$ для ионов K^+(I), K^+(II), AlF_4^-(I) и ReO_4^-(II), где I и II — номера эффузионных ячеек. Положительные и отрицательные ионы из одной камеры фиксируются при вытягивающих потенциалах, совпадающих по абсолютной величине, но противоположных по знаку. Видно также хорошее совпадение профилей пиков. Все это дает основание предполагать, что как положительные, так и отрицательные ионы образуются в одном и том же месте.

При работе на такой установке основные трудности связаны с регистрацией положительных ионов. Эти ионы образуются на поверхности эффузионной камеры и на нагревательных элементах. Поэтому необходимо тщательно следить за видом распределения $I=f(U)$, чтобы избежать возможных ошибок. Задача облегчается тем, что настройку прибора проводят по отрицательным ионам и сохраняют эту настройку для положительных.

Обязательное условие таких измерений — полное совпадение функций распределения $I=f(U)$ для положительных и отрицательных ионов. Переход к абсолютным давлениям ионов осуществляется с помощью стандарта сравнения, для которого известна величина константы диссоциации на ионы. На данной установке такие измерения были выполнены для реакции $KReO_4=K^+ + ReO_4^-$. В качестве стандарта использовалась реакция

$$KAlF_4=K^+ + AlF_4^-.$$

Если как для стандарта, так и для исследуемого вещества выполнены измерения положительных и отрицательных ионов, целесообразно пользоваться произведением коэффициентов чувствительности

$$\kappa=\kappa_{A^+}\cdot\kappa_{B^-};$$

$$K_p\cdot p_{KReO_4}=p_{K^+}(II)\cdot p_{ReO_4^-}=kI_{K^+}(II)\cdot I_{ReO_4^-}\cdot M_{K^+}^{\frac{1}{2}}\cdot M_{ReO_4^-}^{\frac{1}{2}}\cdot T;$$

$$K'_p\cdot p_{KAlF_4}=p_{K^+}(I)\cdot p_{AlF_4^-}=kI_{K^+}(I)\cdot I_{AlF_4^-}\cdot M_{K^+}^{\frac{1}{2}}\cdot M_{AlF_4^-}^{\frac{1}{2}}\cdot T,$$

откуда

$$K_p\cdot p_{KReO_4}=K'_p\cdot p_{KAlF_4}\cdot\frac{I_{K^+}(II)}{I_{K^+}(I)}\cdot\frac{I_{ReO_4^-}}{I_{AlF_4^-}}\cdot\left(\frac{M_{ReO_4^-}}{M_{AlF_4^-}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Неизвестная константа диссоциации соединения XY на ионы X^+ и Y_+ может быть найдена прямым измерением произведения ионных токов положительных и отрицательных ионов в парах стандарта и исследуемого вещества.

УСТАНОВКА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ КАК ИОНОВ, ТАК И НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

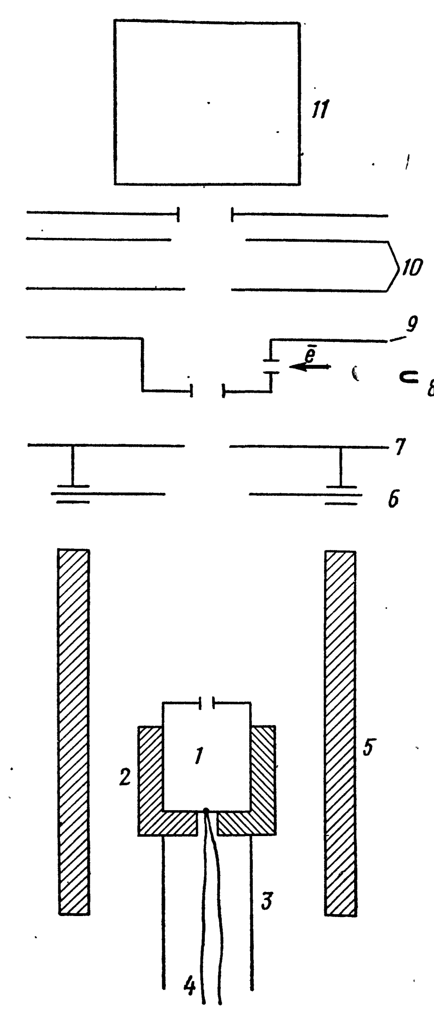


Рис. VI—8. Установка одновременного измерения парциальных давлений заряженных и нейтральных соединений: *1* — эффузионная ячейка; *2* — держатель ячейки; *3* — изолирующая трубка; *4* — термопара; *5* — водяная рубашка; *6* — подвижная заслонка; *7* — крышка водяной рубашки — вытягивающий электрод; *8* — катод; *9* — ионизационная камера; *10* — электроды ионной оптики; *11* — отклоняющие пластины

Первая установка, позволяющая измерить отношение парциальных давлений ионов и парциальных давлений нейтральных соединений, была построена в начале 70-х гг. На ней было осуществлено измерение теплоты образования аниона AlF_4^- [15]. К сожалению, отсутствует детальное описание данной установки и методики измерений. Поэтому мы вынуждены ограничиться описанием установки, созданной на химическом факультете МГУ Н. С. Чилингаровым на базе отечественного прибора МИ-1201. Эта установка получила название «комбайн Чилингарова».

Схема прибора дана на рис. VI—8. Как видно из рисунка, в приборе сохранена ионизационная камера, электронная пушка и подвижная заслонка для перекрывания молекулярного пучка. Все это позволяет выполнять традиционные измерения по определению констант равновесия газофазовых реакций и парциальных давлений нейтральных соединений. Одновременно был введен блок вытягивающего электрода. Блок и подвижная заслонка изолированы и могут находиться под потенциалом земли или потенциалом вытягивающего электрода (2000—1800). Эффузионная камера и термопара изолированы и также могут быть заземлены или находиться под ускоряющим потенциалом. Остальные узлы оставлены без изменения.

С помощью этой установки осуществляются наиболее прямые измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций, поскольку в течение одного опыта удается получить данные по парциальным давлениям как ионов, так и молекул. Динамический диапазон «комбайна Чилингарова» оказался достаточно хорошим. Так, например, при исследовании системы Pt—MnF_3 были зарегистрированы ионы MnF_4^- и PtF_6^-, интенсивности которых отличались на четыре порядка [6]. При измерении давления нейтральных соединений динамический диапазон лежит в обычных пределах от 1 до 10^{-6} Па. В качестве примера исследований, выполненных на данной установке, приведем следующие ион-молекулярные реакции:

$$FeF_3 + RhF_4^- = RhF_3 + FeF_4^-,$$
$$MnF_4 + PtF_4^- = PtF_4 + MnF_4^-,$$
$$CsI + DyI_4^- = CsI_2^- + DyI_3.$$

Давления нейтральных соединений определялись по стандартной методике высокотемпературной масс-спектрометрии. Отношение парциальных давлений отрицательных ионов в том же эксперименте определялось путем прямого вытягивания ионов из эффузионной камеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Прежде чем дать полную сводку имеющихся результатов по теплотам образования отрицательных ионов и по величинам сродства к электрону, которые были получены путем измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций, рассмотрим в деталях последовательность измерений и схему расчета в эффузионных экспериментах с масс-спектральным анализом газовой фазы на примере исследования равновесия

$$UF_4 + F^- = UF_5^-. \qquad \text{(VI—40)}$$

Измерения проводились в насыщенном паре системы KF—UF_4 при составах 11—18 мол.% UF_4. При этом парциальное давление тетрафторида урана рассчитывалось на основе литературных данных по активностям в системе KF—UF_4. Отношение давлений ионов $p_{UF_5^-}/p_{F^-}$ определялось путем измерения отношения интенсивностей ионных токов $I_{UF_5^-}/I_{F^-}$ с последующим расчетом по уравнению

$$\frac{p_{UF_5^-}}{p_{F^-}} = \frac{I_{UF_5^-}}{I_{F^-}} \cdot \left(\frac{M_{UF_5^-}}{M_{F^-}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\gamma_{F^-}}{\gamma_{UF_5^-}},$$

где γ — коэффициент вторичной электронной эмиссии первого динода умножителя. В связи с низкой интенсивностью тока ионов F^- отношение коэффициентов $\gamma_{F^-}/\gamma_{UF_5^-}$ не было измерено, и в расчетах принималось, что $\gamma_1/\gamma_2 = (M_2/M_1)^{1/2}$.

Таблица VI-3

Сродство к электрону ЕА и энтальпии образования отрицательных ионов при 298,15 К

Ион	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	Молекула	ЕА эВ	Ион	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	Молекула	ЕА эВ
AlF_4^-	1957±10	—	—	BO^-	300,8±8,2	BO	3,1±0,1
UF_5^-	2291±12	UF_5	3,8±0,2	BO_2^-	666,5±8,2	BO_2	3,6±0,1
UF_6^-	2368±20	UF_6	5,2±0,2	AlO^-	270,3±12,1	AlO	3,6±0,1
KF_2^-	793,8±11,3	—	—	AlO_2^-	582,8±12,1	AlO_2	4,1±0,1
ZrF_5^-	2328±20	—	—	VF_5^-	1885±13	VF_5	4,6±0,2
BeF_3^-	1464,5±12,4	—	—	VF_4^-	1622±13	VF_4	4,2±0,2
HfF_5^-	2368±20	—	—	MoF_5^-	1593±20,1	MoF_5	3,6±0,2
ScF_4^-	1996±15	—	—	MoF_6^-	1914±20	MoF_6	3,85±0,2
CeF_4^-	1993±20	CeF_4	3,5±0,3	$MoOF_4^-$	1688±25	$MoOF_4$	3,9±0,2
FeF_3^-	1132±15	FeF_3	3,7±0,2	ThF_5^-	2420±20	—	—
FeF_4^-	1475±15	—	—	RhF_4^-	—	RhF_4	5,0±0,2
MnF_4^-	1462±60	MnF_4	5,16±0,14	LaF_4^-	1938,4±15,2	—	—
PtF_4^-	1029±25	PtF_4	5,20±0,16	YF_4^-	2000±18	—	—
PtF_6^-	—	PtF_6	8,0±0,3	CrF_3^-	1103±20	CrF_3	2,9±0,3
CsI_2^-	492,5±10,2	—	—	CrF_4^-	1450±15	—	—
CeI_4^-	807,5±20,5	—	—	CrF_5^-	1741±18	—	—
DyI_4^-	772±9			NiF_3^-	912,5±12,5	—	—
AlF_2^-	971,1±9,2	AlF_2	2,3±0,1	KJ_2^-	486,2±3,5	—	—
BF_4^-	1811,6±8,2			CoF_3^-	988±12	CoF_3	4,5±0,2
BF_2^-	802,1±8,2	BF_2	2,2±0,1				

Полученные величины константы равновесия в исследуемом интервале температур имеют порядок 10^{-19}—10^{-18} $Па^{-1}$, что приводит к теплоте реакции (VI—40) $\Delta H_T^0 = -93{,}0 \pm 0{,}3$ ккал/моль.

В последнее время в литературе появилось несколько примеров исследования ион-ионных равновесий, например для фторидных и кислородных соединений [1, 17]:

$$UF_5^- + VF_5^- = UF_6^- + VF_4^-; \qquad (VI—41)$$

$$KCrO_4^- + SO_3^- = KSO_4^- + CrO_3^-. \qquad (VI—42)$$

Константы равновесия этих реакций записываются только через давления ионов, например для реакций (VI—41):

$$K_p = \frac{p_{UF_6^-} \cdot p_{VF_4^-}}{p_{UF_5^-} \cdot p_{VF_5^-}} = \frac{I_{UF_6^-} \cdot I_{VF_4^-}}{I_{UF_5^-} \cdot I_{VF_5^-}} \cdot \left(\frac{M_{UF_6^-} \cdot M_{VF_4^-}}{M_{UF_5^-} \cdot M_{VF_5^-}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\gamma_{UF_5^-} \cdot \gamma_{VF_5^-}}{\gamma_{UF_6^-} \cdot \gamma_{VF_4^-}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Имеющиеся к настоящему времени данные о теплотах образования отрицательных ионов, полученные эффузионным методом, сравнительно немногочисленны. В табл. VI—3 приведены теплоты образования отрицательных ионов, а также величины сродства молекул к электрону. Большинство результатов получено лабораториями высокотемпературной масс-спектрометрии ИВТАН, МГУ, а также американскими исследователями Шриваставой, Фарбером и Уи. Под величиной сродства понимается теплота реакции $A + e = A^-$, взятая с обратным знаком. При абсолютном нуле теплота реакции строго совпадает с физическим определением сродства как энергии, которая выделяется при образовании A^- в основном энергетическом состоянии из A и e, находящихся в основном энергетическом состоянии и имеющих нулевую кинетическую энергию ($T = 0$ К). Укажем на три обобщающие статьи, в которых собраны данные по теплотам образования отрицательных ионов, полученные эффузионным методом [18—20].

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И СОВМЕСТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОН-ИОННЫХ, ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ

До сих пор мы рассматривали вопросы исследования равновесий трех вышеуказанных типов и те экспериментальные условия, при которых можно получить надежные данные по константам равновесия. Сейчас хотелось бы остановиться на тех возможностях и перспективах, которые открываются при совместном изучении всех трех видов равновесия.

Самым примечательным фактом является то, что задача определения константы равновесия молекулярно-молекулярной реакции в ряде случаев решается проще и эффективней путем привлечения данных по ион-молекулярным и ион-ионным реакциям.

Полное исследование состояния равновесия с участием как нейтральных, так и заряженных частиц расширяет возможности высокотемпературной масс-спектрометрии и позволяет решать некоторые задачи молекулярно-молекулярных равновесий, которые не находят простого решения в традиционной высокотемпературной масс-спектрометрии.

Начнем с примера по определению давления фтора. В насыщенном паре трифторида ванадия зарегистрированы молекулы VF_3 и VF_4. Традиционная масс-спектрометрия позволяет определить их давление [17].

Для определения константы равновесия реакции

$$VF_3+F=VF_4 \qquad (VI—43)$$

необходимо измерить давление фтора в насыщенном паре трифторида ванадия. Прямое определение давления фтора в рамках традиционной масс-спектрометрии связано с рядом трудностей: низким сечением ионизации, наличием большого фона на $m/e=19$.

Решению этой задачи помогают измерения отрицательных ионов. В насыщенном паре трифторида ванадия зарегистрированы ионы VF_4^- и VF_5^-. Разность их энтальпий образования определена при исследовании ион-ионного равновесия (VI—41).

Мы можем рассчитать константу равновесия реакции

$$VF_5^-=VF_4^-+F. \qquad (VI—44)$$

Например, при $T=1000$ К K_p (VI—44) $=1{,}1\cdot10^{-10}$. Измеренное отношение давлений ионов над чистым VF_3: $p_{VF_4^-}/p_{VF_5^-}=530$, следовательно, давление фтора $p_F=2\cdot10^{-8}$ Па. Теперь уже можно рассчитать K_p (VI—43) и получить D $(VF_3—F)=365\pm\pm15$кДж/моль.

Таким образом, задача определения константы равновесия реакции (VI—43) решается путем совместного изучения ион-молекулярного равновесия (VI—44), ион-ионного равновесия (VI—41) и определения давлений VF_3 и VF_4 методом традиционной масс-спектрометрии.

Отметим, что использование VF_3 в качестве добавки позволяет определить давление фтора в исследуемой системе в диапазоне $1—10^{-10}$ Па.

Следующий пример — это изучение испарения хромата калия [1]. В газовой фазе основным компонентом является K_2CrO_4. Однако испарение этого соединения происходит инконгруэнтно, так как после полного испарения остается остаток 2—5% от полного веса навески. Это может происходить только в том случае, когда давления продуктов диссоциации не равны друг другу, а заметно отличаются, т. е. встает задача определения давления K, O_2 и оксидов хрома. Значения этих давлений сразу же дадут ответ, что накапливается в твердой фазе. В традиционной масс-спектрометрии при измерении давления O_2 и K мы наталкиваемся на те же проблемы, что и при измерении давления фтора.

Опять на помощь приходит изучение отрицательных ионов. В насыщенном паре зарегистрированы ионы CrO_3^-, CrO_4^- и $KCrO_4^-$. Энтальпия образования $KCrO_4^-$ определена в работе [1] с помощью двух ион-молекулярных равновесий, которые дали результаты, хорошо согласующиеся между собой:

$$KSO_4^- + [K_2CrO_4] = KCrO_4^- + [K_2SO_4], \quad \Delta_f H_0^0(KCrO_4^-) =$$
$$= -1006 \pm 20 \text{ кДж/моль};$$
$$BO_2^- + [K_2CrO_4] = KCrO_4^- + [KBO_2], \quad \Delta_f H_0^0(KCrO_4^-) =$$
$$= -995 \pm 21 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпии образования CrO_3^- и CrO_4^- определены в работе [1].

Теперь, измерив отношение давлений ионов $KCrO_4^-$ и CrO_4^-, CrO_4^- и CrO_3^-, мы можем рассчитать давления калия и кислорода.

$$CrO_4^- + K = KCrO_4^-, \quad p_K = \frac{p_{KCrO_4^-}}{p_{CrO_4^-}}\cdot\frac{1}{K_p};$$

$$CrO_3^- + \frac{1}{2}O_2 = CrO_4^-, \quad p_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{p_{CrO_4^-}}{p_{CrO_3^-}}\cdot\frac{1}{K_p}.$$

Давления оксидов хрома можно рассчитать с помощью следующих равновесий:

$$[K_2CrO_4]=2K+O_2+CrO_2; \; CrO_2+1/2O_2=CrO_3.$$

Определенные таким образом давления приведены в табл. VI—4, где для сравнения показаны давления продуктов диссоциации, которые должны быть при конгруэнтном испарении.

Из табл. VI—4 видно, что давления кислорода и калия значительно возросли, т. е. в твердой фазе накапливается хром.

Таблица VI-4

Давления продуктов диссоциации K_2CrO_4 *(Па)*

Показатель	T, К	$p_{K_2CrO_4}$	p_K	p_{O_2}	p_{CrO_2}	p_{CrO_3}
Расчет для конгруэнтного испарения	1209,7	$1{,}7\cdot10^{-1}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$
Эксперимент	1209,7	$1{,}7\cdot10^{-1}$	$4{,}2\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	$6{,}5\cdot10^{-11}$	$4{,}9\cdot10^{-10}$

Отметим, что чрезвычайно полезной оказывается совместная обработка результатов по трем видам равновесий для анализа надежности и согласования полученных значений. В качестве при-

мера приведем ион-ионную реакцию

$$FeF_3^- + MoF_6^- = FeF_4^- + MoF_5^-. \qquad (VI—45)$$

Энтальпия этой реакции $-\Delta H^0_{298K} = -18{,}4 \pm 1{,}7$ кДж/моль [25]. Ту же самую величину можно получить на основе измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций и соответствующих им теплот образования отрицательных ионов [17, 21]. Очевидно, что точность определения теплот образования отрицательных ионов существенно зависит от погрешности в теплотах образования соответствующих нейтральных участников ион-молекулярного равновесия. Расчет энтальпии реакции (VI—45) по данным [17, 21] приводит к величине 42 кДж/моль, что отличается от цифры, приведенной выше. Налицо сильное рассогласование. Его можно устранить, если использовать значение $\Delta_f H^0_{298K}$ (FeF_3, кр) = —1038 кДж/моль [22], полученное методом ЭДС, вместо $\Delta_f H^0_{298}$ (FeF_3, кр) = —990 кДж/моль [23, 24], полученное методом фторной калориметрии. Это приводит к $\Delta_f H^0_{298}$ (FeF_4^-) = = —1480 кДж/моль и ΔH^0_{298} (VI—45) = -26 ± 10 кДж/моль, что согласуется с результатами прямых измерений.

Таким образом, совместная обработка результатов по серии ион-молекулярных и ион-ионных равновесий позволяет выявить несогласованность данных [25], что требует анализа причин имеющихся расхождений.

Литература

1. Сидоров Л. Н., Рудный Е. Б., Никитин М. И. и др. — Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 1172—1175.
2. Sidorov L. N., Skokan E. V., Nikitin M. I. e. a. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, vol. 35, p. 215—224.
3. Цирлина Е. А., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Теплофиз. высоких температур, 1976, т. 14, с. 1187—1191.
4. Никитин М. И., Скокан Е. В., Сорокин И. Д. и др. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 151—155.
5. Колосов Е. Н., Шольц В. Б., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2199—2204.
6. Chupka W. A. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p. 458—465.
7. Кудин Л. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. и др. — Теплофиз. высоких температур, 1975, т. 13, с. 735—740.
8. Кудин Л. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. и др. — Теплофиз. высоких температур, 1978, т. 16, с. 504—508.
9. Кудин Л. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Теплофиз. высоких температур, 1974, т. 12, с. 509—512.
10. Цирлина Е. А., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Теплофиз. высоких температур, 1976, т. 14, с. 1187—1191.
11. Кудин А. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. и др. — Теплофиз. высоких температур, 1967, т. 15, с. 505—508.
12. Краснов К. С., Кудин Л. С. — Теплофиз. высоких температур, 1978, т. 16, с. 1099—1101.
13. Погребной А. М., Кудин А. С., Готкис И. С. — В кн.: Современные проблемы неорганической химии. Л., 1978, с. 170.
14. Кудин А. С., Погребной А. М., Краснов К. С. — Теплофиз. высоких температур, 1978, т. 16, с. 872—875.
15. Srivastava R. D., Uy O. M., Farber M. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, vol. 70, p. 1033—1038.
16. Коробов М. В., Чилингаров Н. С., Иголкина Е. А. и др. — Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 984—987.
17. Иголкина Н. А. — Автореф. канд. дис. М., 1984.
18. Горохов Л. Н., Гусаров А. В. — В кн.: Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитическое применение. М., 1979, с. 91—108.
19. Sidorov L. N., Sorokin I. D., Nikitin M. I. e. a. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1981, vol. 39, p. 311—325.
20. Сидоров Л. Н. — Успехи химии, 1982, т. 51, с. 625—645.
21. Sidorov L. N., Borschevsky A. Ya., Rudny E. B. e. a. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 71, p. 145—156.
22. Shcaefer S. C. — High Temp. Science, 1981, vol. 14, p. 153—159.
23. Первов В. С., Муравина А. Г., Рябов С. А. — ДАН СССР, 1981, т. 257, № 2, с. 405—408.
24. Jonson S. K. — J. Chem. Thermod., 1981, vol. 13, N 5, p. 465—469.
25. Никитин М. И., Иголкина Н. А., Борщевский А. Я. и др. — Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 1165—1168.

Глава VII

ЛИТЕРАТУРА ПО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ХИМИИ. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПАРА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛИТЕРАТУРА ПО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ХИМИИ

Книги. Учебников по высокотемпературной масс-спектрометрии пока нет ни в советской, ни в зарубежной литературе. Читателю, однако, очень полезно будет познакомиться с книгами Г. А. Семенова, Е. Н. Николаева, К. Е. Францевой «Применение масс-спектрометрии в неорганической химии» [1] и американским сборником «Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry» [2]. В главе II перечислены учебники и книги по «общей» масс-спектрометрии [6—9; 12—16]. Здесь можно найти сведения, касающиеся теории масс-спектрометрии и практической работы на приборах, однако особого раздела, посвященного высокотемпературным исследованиям, в этих книгах нет.

Существует также специальная литература по проблемам высокотемпературной химии. Прежде всего нужно назвать книгу Д. Хасти «High Temperature Vapors» [3], обобщающую результаты изучения различными методами газовой фазы над неорганическими соединениями.

Книге Д. Хасти предшествует сборник «The Characterisation of High Temperature Vapors» [4], в котором можно найти исчерпывающие обзоры работ, выполненных в 50-х — первой половине 60-х гг. Интересный материал собран также в четырехтомнике «Advances in High Temperature Chemistry» [5] и издании [6].

Наконец, необходимо упомянуть справочную литературу, где табулированы термодинамические характеристики неорганических соединений. Чаще всего используют советское издание «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» [8] и американское «JANAF Thermochemical Tables» [7]. Справочники [9—13] менее основательны, однако они содержат сведения о большем числе веществ. Если соединение мало изучено, т. е. о его термодинамических свойствах имеются лишь отрывочные данные, оно, как правило, не попадает в издания [7, 8], однако иногда его можно отыскать в одном из справочников [9—13].

Периодические издания. Материалы регулярно проводящихся международных конференций по масс-спектрометрии издаются в виде сборников «Advances in Mass Spectrometry». Состоялось девять таких конференций (1958 г. — Лондон, 1961 г. — Оксфорд, 1964 г. — Париж, 1967 г. — Берлин, 1970 г. — Брюссель, 1973 г. — Эдинбург, 1976 г. — Рим, 1979 г. — Осло, 1982 г. — Вена), опубликовано восемь томов «Advances». Высокотемпературная масс-спектрометрия была представлена на всех конференциях, «Advances» дают возможность получить исчерпывающее представление о современном уровне развития работ по высокотемпературной масс-спектрометрии.

В 1969 г. состоялась крупная международная конференция по масс-спектрометрии в Киото. Ее материалы изданы в виде сборника «Recent Developments in Mass Spectrometry» [14].

В СССР были проведены три общесоюзные конференции по масс-спектрометрии. О содержании докладов на них можно судить по кратким тезисам [15].

В серии «Specialist Periodical Reports of Chemical Society» (Англия) есть периодическое издание «Масс-спектрометрия» («Mass Spectrometry»). Книга состоит из специально подготовленных обзоров литературы по различным разделам масс-спектрометрии. Обзор охватывает литературу за три года. Первый том вышел в 1971 г., последний, шестой, — в 1981 г. Работам по высокотемпературной масс-спектрометрии в издании уделяется мало внимания. Как правило, печатается лишь полный список исследованных объектов.

Текущая литература. В СССР статьи по высокотемпературной масс-спектрометрии чаще всего публикуются в «Журнале физической химии», «Журнале неорганической химии», «Теплофизике высоких температур». Из зарубежных изданий следует назвать «Journal of Chemical Physics», «Journal of Physical Chemistry», «Journal of Chemical Society» (Dalton Transactions), «Chemical Thermodynamics», «International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics» и ряд других.

Особое место занимает выходящий в США международный журнал «High Temperature Science». Здесь статьи по высокотемпературной масс-спектрометрии можно найти фактически в каждом номере. Рефераты статей по высокотемпературной масс-спектрометрии в основном попадают в раздел «Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы» советского реферативного журнала «РЖ Химия» и в разделы «General Physical Chemistry», «Phase Equilibriums», «Chemical Equilibriums and Solutions», «Thermodynamics, Thermochemistry and Thermal Properties», «Optical, Electron and Mass Spectrometry and other Related Properties» реферативного журнала «Chemical Abstracts». В «РЖ Химия» нужный нам раздел попадает в первую часть каждого сводного тома, в «Chemical Abstracts» необходимо просматривать выпуски с четными номерами в каждом томе.

Начиная с 1966 г. ежемесячно выходит «Mass spectrometry Bulletin» — информационное издание, где приводится полный перечень заглавий работ по масс-спектрометрии. В журнале есть

раздел «Термодинамика и кинетика реакции». «Mass spectrometry Bulletin» не публикует рефератов статей.

В 1982 г. появилось новое издание — «Mass spectrometry Reviews». Согласно заявлению редакции журнал будет публиковать критические обзоры, касающиеся всех направлений масс-спектрометрии. Журнал выходит один раз в квартал.

В США ежегодно печатается информационное издание «Bulletin of Chemical Thermodynamics». Каждый выпуск состоит из трех разделов. Первый раздел дает сведения о научных интересах и перспективах исследований в лабораториях, занимающихся химической термодинамикой. Во втором разделе печатается информация о работах, завершенных в текущем году, но еще не опубликованных. Наконец, в третьем разделе дается полный список работ по химической термодинамике, вышедших в предыдущем году. С «Bulletin...» сотрудничают практически все ведущие исследовательские группы мира, включая СССР. Масс-спектральные термодинамические исследования и исследования по высокотемпературной химии находятся в сфере интересов составителей издания.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПАРА ОСНОВНЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Приступая к обзору молекулярного состава пара основных классов химических соединений, прежде всего хотелось бы подчеркнуть, что практически во всех случаях приходится иметь дело не с индивидуальным соединением, а с двухкомпонентной системой. Поэтому почти всегда наряду с молекулами в паре присутствуют и продукты их диссоциации на элементы. Относительное содержание молекулы данного типа в насыщенном паре зависит не только от величины константы равновесия реакции ее диссоциации на элементы (ΔG_f^0), но и от состава конденсированной фазы исследуемой бинарной системы и летучести независимых компонентов. Таким образом, если под стабильностью данного газофазового соединения понимать энергию Гиббса его образования из элементов, т. е. величину константы равновесия реакции образования из элементов, то часто можно столкнуться с такой ситуацией, когда при близких значениях энергии Гиббса образования двух молекул одна из них может преобладать в паре, а содержание другой — лежать за пределами чувствительности аппаратуры. Так, например, энергии Гиббса для реакций

$$2Na = Na_2 \qquad \text{и} \qquad Na + Ag = NaAg$$

отличаются незначительно, однако в парах системы Na—Ag легко обнаруживается молекула Na_2 и практически невозможно найти молекулу NaAg [16]. Причина этого связана с разной летучестью натрия и серебра.

Изменение состава конденсированной фазы также меняет соотношение между парциальными давлениями различных молекулярных форм. Естественно, что у переходных металлов высшие оксиды наблюдаются в паре при составах, обогащенных кислородом, а низшие — при составах, близких к чистому металлу. Все это необходимо учитывать при рассмотрении имеющегося экспериментального материала. Следует иметь в виду, что отсутствие тех или иных молекулярных форм в насыщенном паре далеко не всегда свидетельствует об их нестабильности.

При составлении данного раздела мы приводим ссылки только на ту литературу, которую нельзя найти в трех обзорах [1, 17, 18]. В книге Е. К. Казенаса и Д. М. Чижикова [17] содержится сводка литературных данных по оксидам. Список литературы включает работы до 1974 г. В книге Г. А. Семенова, Е. Н. Николаева, К. Е. Францевой [1] дан список масс-спектральных работ по всем классах химических соединений. Список литературы включает работы до 1975 г.

Обзор профессора химического факультета Техасского университета Карла Гингерича под названием «Молекулы в высокотемпературном паре» [18] содержит 664 ссылки и охватывает литературу до 1978 г. и некоторые работы, в основном автора, вплоть до 1980 г. При составлении общей характеристики каждого класса соединений мы не давали ссылки на оригинальную литературу, а основывались на трех указанных выше и более ранних обзорах по высокотемпературной химии [3, 19—26].

ЭЛЕМЕНТЫ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Все металлы преимущественно испаряются в виде атомов. В насыщенном паре обнаружены также димерные молекулы, концентрация которых меняется от 10^{-1} до 10^{-7} по отношению к мономерным. Более сложная картина у неметаллов. В парах элементов IV группы обнаружены ассоциаты, содержащие до 7 атомов, а в случае углерода — до 15 атомов. Для углерода основными компонентами насыщенного пара являются молекулы тримера, мономера и димера. В случае кремния, германия, олова и свинца концентрация ассоциатов не превышает нескольких процентов и атомы являются основным компонентом пара.

Из элементов V группы фосфор, мышьяк и сурьма испаряются преимущественно в виде тетрамеров, а в случае висмута пары содержат соизмеримые концентрации Bi_2 и Bi и незначительное количество тримера и тетрамера.

В VI группе сера и селен имеют сложный молекулярный состав пара. Обнаружен полный набор молекул от Se до Se_8, а в случае серы — от S до S_{12}. Относительное содержание отдельных форм меняется в зависимости от температуры. При температурах ниже 800 К в парах серы преобладает молекула S_8, в парах селена — молекула Se_6. Насыщенный пар теллура состоит в основном из молекул Te_2. Молекулы Te, Te_3, Te_5 присутствуют в паре в количестве менее 1%.

Для элементов VII группы характерно образование двухатомных молекул, и именно эти молекулы являются основным компонентом насыщенного пара брома и иода.

Наряду с гомоядерными двухатомными молекулами к настоящему времени обнаружено большое количество гетероядерных соединений. Наиболее полный обзор таких соединений, включающий величины энергий диссоциации, дан в работе [18]. В дополнение к ней можно привести экспериментальные результаты по следующим гомо- и гетероядерным соединениям: NiAl [27], AgDu [28], CsAu [29, 30], CuTb, CuDu, CuHo [31], AuV [32], URu_3 [33], CaHg [34, 35], Er_2 [36], YAu, YZr [37], MgHg, $MgHg_2$ [38], ScRh, YRh [39], Cu_3, Ag_3, Au_3 [40], Tl_2 [41], BiLi, PbLi [42], Pt, PtYb [43], RbAu, CsAu [44], SbPb [46], BiIn, Bi_2In [47], CuCo, CuFe [48], Bi_2Li, LiBiPb, $BiLi_2$, Bi_2Li_2 [49], NbAl [50], LiSm, LiEu, LiTm, LiYb [51].

КАРБИДЫ, БОРИДЫ И СИЛИЦИДЫ

Бориды и силициды металлов, как правило, диссоциируют при испарении, давая в паре атомы элементов. В тех случаях, когда в паре обнаруживаются ассоциаты, их концентрация меньше концентрации атомов в 10^2—10^6 раз.

Намного более разнообразен молекулярный состав насыщенного пара карбидов. Хотя испарение карбидов и сопровождается сильной диссоциацией на элементы, но наряду с продуктами диссоциации в паре присутствуют молекулы MeC, MeC_2, MeC_4.

В некоторых случаях обнаружены молекулы MeC_3 (Me=La, Th, U...), MeC_4 (Me=Du, Ho, Hf, Zr, U...), MeC_5 и MeC_6 (Me=Th, U).

Среди молекулярных форм преобладают молекулы MeC_2 и MeC_4. Уже в первых работах обращалось внимание на высокую стабильность этих молекул и аналогию в поведении группировки C_2 и кислорода. Данные по молекулярному составу пара карбидов, боридов и силицидов и энергиям диссоциации включены в обзоры [1, 18, 21, 23].

За последние годы выполнены исследования следующих соединений: SiC [52], TcC [53], AuSi, $AuSi_2$, $AuSi_3$ [54], CeRhC, CeRuC [55], RhScC, $RhScC_2$, $RhYC_2$ [56], AlC [57], BeC [58], YC_3, YC_5, YC_6 [59], TiC, TiC_3, TiC_5, TiC_6, Ti_2C_4, $IrTiC_2$ [60], CeC_n, Ce_2C_n, ThC_n, UC_n (n=1—6) [61], VC, VC_2, NbC, NbC_2, MoC, MoC_2 [62], ScC_n (n=2—6) [63], LaC_7, LaC_8 [64], IrC_3, IrC_4, PtC_3, PtC_4, PtC_5 [65], La_2C_n (n=2—6) [66], CuSi, AgSi [67], LaC_2—LaC_6 [68].

НИТРИДЫ, ФОСФИДЫ, АРСЕНИДЫ, АНТИМОНИДЫ, ВИСМУТИДЫ

Для этих соединений характерно то, что при нагревании происходит диссоциация с выделением азота в виде молекул N_2, фосфора и мышьяка — в виде молекул P_4, P_2, As_4, As_2, а при высоких температурах и низких значениях активности возможно образование и атомов мышьяка и фосфора. Диссоциация антимонидов и висмутидов до атомов протекает при сравнительно низких температурах. В некоторых случаях в незначительных количествах по отношению к продуктам диссоциации обнаружены газообразные нитриды (например, Si_2N), фосфиды (AlP, AlP_2) и др. Подробный обзор имеющихся литературных данных, включая данные по энергиям диссоциации, содержится в работах [1, 18]. За последние годы экспериментально исследованы следующие соединения: B—As [69], BP [70], Zn_2P [71], SmN, YbN [72], ScP [73], LaP, YP [74], LaP [75], Cs_2Sn_2 [76], Cs_2Sb [77], $ZnGeP_2$ [78], EuP [79], As_xP_{1-x} [80], $Al_xGa_{1-x}As$ [81], AlAs [82].

ОКСИДЫ, СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ И ТЕЛЛУРИДЫ

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по оксидам могут служить хорошей иллюстрацией многообразия молекулярных форм, присутствующих в насыщенном паре. В большинстве случаев молекулярные формы преобладают над атомными продуктами диссоциации. Начнем рассмотрение с оксидов металлов главных подгрупп периодической системы.

Оксиды щелочных металлов диссоциируют при испарении с образованием атомов металлов и кислорода. Наряду с продуктами диссоциации в парах обнаружены оксиды MeO, MeO_2, Me_2O_2 в количествах, не превышающих нескольких процентов. Мало что известно о молекулярном составе пара халькогенидов щелочных металлов, но, по всей вероятности, следует ожидать существования молекул того же состава, что и в случае оксидов.

Во II группе наблюдается существенное различие между оксидами бериллия и бария и оксидами магния, кальция, стронция. В случае оксидов магния, кальция, стронция в паре преобладают элементы, а молекулы MgO, CaO, SrO присутствуют в количестве нескольких процентов.

В случае BeO основными компонентами пара являются Be, O, $(BeO)_3$ и $(BeO)_4$ и в небольших количествах присутствуют молекулы O_2, Be_2O, BeO $(BeO)_5$ и $(BeO)_6$ [83, 84]. Пар над окисью бария состоит в основном из молекул BaO. В количестве менее 1% обнаружены также молекулы Ba_2O, Ba_2O_2 и Ba_2O_3.

Аналогичная картина наблюдается и для сульфидов. Пары сульфидов магния, кальция и стронция состоят из продуктов диссоциации, а пары сульфида бария — в равной степени из молекул BaS и продуктов диссоциации. Пары оксидов элементов III группы содержат молекулы Me_2O_3, Me_2O, Me_2O_2, Me и O_2. Основным компонентом пара B_2O_3 является молекула B_2O_3, а пара Tl_2O_3 — Tl_2O и O_2.

При испарении монохалькогенидов алюминия, галлия, индия сначала происходит инконгруэнтное испарение с накоплением кристаллического Me_2X_3 по схеме:

$$4[MeX] \rightarrow Me_2X + [MeX_3].$$

Испарение M_2X_3 происходит в основном по схеме

$$[Me_2X_3] \rightarrow Me_2X + X_2.$$

В парах этих соединений наряду с молекулами Me_2X обнаружены в небольших концентрациях также MeX, Me_2X_2, а в случае теллуридов и MeX_2.

Пар над сульфидом бора B_2S_3 содержит большое количество соединений, из которых главными являются мономер и димер. Найдены также полимеры общей формулы $(B_2S_3)_n$, где $n=1—5$, и молекулы BS и BS_2.

У оксидов IV группы основным компонентом пара является монооксид MeO и его полимеры. При этом степень полимеризации возрастает при переходе от кремния к свинцу.

В случае кремния обнаружены лишь следы газофазового соединения $(SiO)_2$, тогда как в случае оксида свинца в паре присутствуют молекулы от PbO до $(PbO)_6$. Наряду с молекулами $(MeO)_n$ в парах присутствуют и продукты диссоциации — металл и кислород.

Диоксиды элементов IV группы разлагаются с выделением кислорода и образованием молекулярных форм, характерных для монооксидов.

Поведение халькогенидов элементов IV группы существенно различно для главной и побочной подгрупп. Халькогениды титана, циркония и гафния диссоциируют при нагревании, а халькогениды германия, олова и свинца образуют в газовой фазе соединения общей формулы Me_mX_n, где m и n принимают значения от 1 до 4, но доминирующей формой является MeX.

В V группе также имеются существенные различия в молекулярном составе пара над оксидами фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. В случае фосфора устойчивым оксидом является P_2O_5, равновесный пар над которым состоит в основном из молекул P_4O_{10}. Для остальных элементов наиболее устойчивым оксидом является Me_2O_3 и во всех случаях в парах обнаружены мономерные и димерные молекулы. Пар над триоксидом мышьяка и сурьмы практически целиком состоит из димерных молекул, а в паре над триоксидом висмута преобладают продукты диссоциации — висмут и кислород. В парах также присутствуют наряду с молекулами Bi_2O_3 и Bi_4O_6 молекулы Bi_2, BiO, Bi_2O, Bi_2O_2, Bi_3O_4 [85].

Рассмотрение халькогенидов элементов V группы начнем с фосфора. В парах над соединениями P_4S_3, P_4S_5, P_4S_{10} содержится целый ряд молекул общей формулы P_4S_x, где x меняется от 1 до 10. Так же, как и в случае оксидов, в парах халькогенидов мышьяка и сурьмы обнаружены сложные молекулы, содержащие до четырех атомов сурьмы и мышьяка. Правда, в случае оксидов указывается на молекулы As_2O_6 и Sb_2O_6, а в случае серы — на молекулы As_4S_4 и As_3S_3. Пар над халькогенидами висмута существенно упрощается. Так, например, для расплава BiS основными компонентами пара являются S_2, BiS, S и Bi_2.

Халькогениды ванадия, ниобия и тантала испаряются с разложением. Обнаружены лишь молекулы VS и VSe.

ОКСИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В насыщенном паре оксидов титана, циркония и гафния наряду с продуктами диссоциации Me и O_2 обнаружены молекулы MeO и MeO_2.

В случае оксидов титана и циркония в паре преобладают молекулы диоксида, в случае оксида гафния — монооксида. Из оксидов металлов побочной подгруппы V группы (V, Nb, Ta) наиболее сложный молекулярный состав пара у оксидов ванадия. У пентаоксида ванадия основным компонентом пара является димер V_4O_{10}, но при этом в заметных концентрациях присутствуют и оксиды низшей валентности V_6O_{12}, V_4O_8 и V_2O_4. В парах над низкими оксидами VO, V_2O_3 и V_2O_4 присутствуют молекулы VO, VO_2, O_2.

Диоксиды ниобия и тантала испаряются в виде молекул Me_2O и MeO, причем содержание монооксида не превышает 10%.

В насыщенном паре триоксидов хрома, молибдена и вольфрама основные компоненты пара — полимерные молекулы $(MeO_3)_3$, $(MeO_3)_4$, $(MeO_3)_5$. Концентрация пентамера во всех случаях не превышает нескольких процентов. У оксидов молибдена и вольфрама основным компонентом пара является тример (80—90%), у оксидов хрома концентрация тетрамера несколько выше, чем тримера. Среди низших оксидов хрома, молибдена и вольфрама изучены Cr_2O_3, MoO_2 и WO_2. Пар над Cr_2O_3 состоит из Cr, CrO, CrO_2, O и O_2, а молекулы Cr_2O_3 обнаруживаются лишь в окислительной среде. Диоксиды молибдена и вольфрама диспропорционируют с образованием триоксидов, и в парах над ними присутствуют молекулы MeO_3, $(MeO_3)_2$ и $(MeO_3)_3$. Кроме того, в парах найдены молекулы MeO_2 и некоторые другие оксиды низшей валентности, как, например, W_4O_{12}, W_2O_6.

Оксиды марганца диссоциируют при нагревании с образованием кислорода. Лишь монооксид марганца обнаружен в парах этих соединений в незначительных концентрациях.

Основные компоненты пара над оксидами рения (VI и VII) — молекулы ReO_3 и Re_2O_7, причем в парах над триоксидом рения присутствуют как молекулы ReO_3, так и Re_2O_7. Кроме того, в системе рений — кислород обнаружены молекулы ReO_2 и ReO_3.

Оксиды железа, кобальта и никеля при нагревании диссоциируют с образованием металла и кислорода. Лишь в незначительных количествах обнаружены молекулы FeO_2, FeO, NiO, CoO.

Халькогениды марганца, железа, кобальта, никеля в основном диссоциируют при нагревании, но в парах этих соединений в небольших количествах присутствуют двухатомные молекулы, примером которых могут служить MnS, $MnSe$, $MnTe$, NiS, $NiSe$, $NiTe$, FeS, $CoSe$, CoS.

Исследования оксидов платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) проводились в условиях напуска кислорода. Это связано с тем, что почти все существующие оксиды при нагревании дис-

социируют с выделением кислорода. Исключение составляет лишь диоксид осмия и оксиды осмия (VIII) и рутения (VIII). Диоксид осмия при нагревании диспропорционирует с образованием газообразного OsO_4 и в небольших концентрациях OsO_3. Оксид осмия (VIII) испаряется без разложения, по-видимому, в виде молекул OsO_4. К сожалению, масс-спектральные данные отсутствуют и нельзя исключать возможность полимеризации. Правда, косвенное подтверждение того, что пар состоит лишь из молекул OsO_4, содержится в масс-спектральных данных по испарению RuO_4(тв.), где показано, что пар над RuO_4 состоит из молекул RuO_4.

Основные термохимические данные по оксидам металлов платиновой группы получены в окислительной среде в условиях прямого напуска кислорода в эффузионную ячейку. В этих условиях обнаружены молекулы MeO, MeO_2 и MeO_3.

ОКСИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И АКТИНИДОВ

Оксиды редкоземельных металлов Me_2O_3 испаряются в основном по схеме

$$[Me_2O_3] \rightarrow xMeO + (2-x)Me + (3-x)O.$$

Единственным исключением является Ce_2O_3, испарение которого идет по схеме

$$[Ce_2O_3] \rightarrow CeO + CeO_2.$$

Состав пара в системе уран — кислород сильно зависит от содержания урана в конденсированной фазе. В зависимости от состава в парах наблюдаются соединения U, UO, UO_2, UO_3 и O_2. Так, например, при составах $U-UO_{1,7}$ преобладают молекулы UO, а при составах, близких к UO_2, — молекулы UO_2. Диоксиды плутония, тория и, вероятно, протактиния, испаряются в виде молекул MeO_2 и MeO, для тория концентрации этих молекул примерно одинаковы. В паре PuO_2 молекул PuO_2 на 2 порядка больше, чем молекул PuO. Оксиды Am_2O_3 и Sm_2O_3 испаряются аналогично оксидам редкоземельных металлов и дают в паре монооксиды. Подробное описание оксидов актинидов дано в работе [86].

Для халькогенидов переходных металлов и актинидов характерно как испарение в виде двухатомных молекул, так и диссоциация с образованием атомов металла и халькогена в виде атомов или двухатомных молекул. Преимущественное испарение двухатомных молекул характерно для LaS, CeS, US и CdS, преимущественная диссоциация — для SmS, SnS и YbS, в других случаях эти процессы сопоставимы. Сюда можно отнести и соединения ScS и VS. В некоторых случаях в парах обнаруживаются и более сложные молекулы Ce_2S, Ce_2S_2, Ce_2S_3, CeS_2 [87], Eu_2S, EuS_2, Eu_2S_2 [88]. Следует подчеркнуть, что все эти молекулы присутствуют в паре лишь в незначительных количествах (менее 1%).

В данном разделе приводится общая характеристика испарения оксидов и халькогенидов и указаны те молекулярные формы, которые существуют в насыщенном паре. Практически в большинстве случаев в соизмеримых концентрациях присутствуют также кислород и атомы металла.

Как для переходных металлов, так и для всех металлов, имеющих валентность больше двух, наряду с высшими оксидами обнаружены монооксиды, а в некоторых случаях и оксиды типа Me_2O. Относительное содержание оксидов металлов с разной валентностью решающим образом зависит от состава конденсированной фазы.

При составах, обогащенных кислородом, наблюдаются высшие оксиды, а при составах, близких к чистому металлу, — оксиды низшей валентности.

В последние годы были выполнены исследования следующих оксидов: оксиды молибдена [89], SnO_2 [90], EuO [91], K_2O, KO [92, 93, 103], хромшпинделид [94], Al_2O, AlO, Al_2O_2 [95], Al_2O_3 [96], Li_2O [97, 104, 116], PrO, NdO [98], Li_5FeO_4 [99], MoO_3 [100], CrO_3 [101], Al_2O_3—Me [102], ThO_2 [105, 115], ZrO_2 [105, 106, 115, 125], AlO_2 [107, 120], B_2O_3 [108], TiO, TiO_2 [109], GeO, GeO_2 [110], K_2O—SiO_2 [111], LiSiO, Si_2O_2 [112], MgO [113], Th—O [114], CdO, HoO, ErO, TmO, LuO [117], Cs_2O—Al_2O_3—SiO_2 [118], Cs_2O, Rb_2O [119], BO_2 [121], WO_3 [122], Al_2O_3 [123], Ba_2O_2, Ba_2O [124], AsO [126], CdO [127], CrO [128], No—C—O [129], GeO_2, Ge_2O_3 [130], N_2O, NO, N_2O_3, N_2O_4 [131], NbO, NbO_2, Nb_2O, Nb_2O_5 [132], $(CO)_2$ [133], $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ [134], In_2O_3, In_2O, InO [135], POF_3 [136], O_2, CO [137], KO, K_2O [138], Sb_4O_6 [139], Nb_2O_5 [140], PbO [141]; и халькогенидов: ZnS—ZnSe [142], CdS—CdSe [143], GeTe [144], $CdCr_2Se_4$ [145], CSe, CSe_2 [146], Se_2, SSe, SeTe [147], MnSe [148], Cu_2S, Cu_2Se_2, Cu_2Te [149], LaS, CdS [150], AsS_3 [151], Sb_2Se [152], GeS_2 [153], S [154], Sn_2S_3 [155], SnS_2 [156], TaS_2, TaS_5 [157], CS_2 [158], KS, K_2S [159], TlS [160], In_2Te_3 [161], PbSe—SnTe [162], P_4S_3 [163], Tl_2S [164], Se [165], $Ge_{16}Te_{84}$ [166].

ГАЛОГЕНИДЫ

В отличие от других классов соединений при испарении галогенидов редко наблюдается заметная диссоциация на атомы. Испарение в основном происходит без разложения. Для большинства галогенидов широко представлены процессы полимеризации вплоть до пентамеров, а для галогенидов металлов переменной валентности часто наблюдаются процессы диспропорционирования.

Для галогенидов металлов I группы Периодической системы поведение галогенидов, образованных металлами основной и побочной подгрупп, существенно различно. Для галогенидов щелочных металлов основным компонентом пара является мономер, а содержание димера колеблется от 1—3 до 50%.

Заметное содержание в паре молекул тримера (до 10%) отме-

чено лишь у галогенидов лития. В то же время тример — основной компонент газовой фазы хлоридов меди и серебра. В парах дигалогенидов основным компонентом являются мономерные молекулы, и лишь в парах дихлорида бериллия обнаружена заметная концентрация димерных молекул.

Поведение трифторидов существенно отлично от поведения трихлоридов, трибромидов и трийодидов, для которых наблюдается существенная полимеризация. Так, например, насыщенный пар хлорида алюминия состоит из димера и тримера, в то время как пар всех трифторидов состоит практически из мономеров.

Димерных молекул тетрагалогенидов до настоящего времени, по-видимому, не обнаружено, а у некоторых пентагалогенидов тример — преобладающий компонент пара.

Полимеризация в парах гексагалогенидов не отмечалась. Из имеющихся данных видно, что тримерные молекулы наиболее часто встречаются в парах моно-, три- и пентагалогенидов, а мономерные молекулы наиболее полно представляют насыщенный пар ди-, тетра- и гексагалогенидов.

Данные по галогенидам содержатся во всех обзорах по масс-спектрометрии [1, 3, 18—24, 25]. Дополнительно укажем на появившиеся в последние годы обзоры Шефера по хлоридам [167], Вульфа по фторидам [168] и Хильденбранда по галогенидам [169].

За последние годы опубликованы данные по следующим соединениям: NbF_5 [170], FeF_2, FeF_3 [171], $W+NbF_5$ [172], UF_4, UF_5 [173], $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnI_4 [174], SiCl, $SiCl_2$, $SiCl_3$ [175], CuBr, SrBr, BaBr, BaCl [176], AsF_5 [177], JF_3O_2 [178], тригалогениды лантанидов [179], оксифториды молибдена [180], тиофториды молибдена [181], SiF, SiF_2, SiF_3 [182], CaJ, SrJ, BaJ [183], йодиды циркония [184], RbJ [185], MoF_2 [186], йодиды тория [187], ScJ_3, $(ScJ_3)_2$ [188], ClF_3 [189], WF_5 [190], MoF_5 [191, 192], TaF_n ($n=1—5$) [193], UF_5 [194], $MgCl_2$ [195], бромид силана [196], NF_3 [197], низшие фториды хрома [198], K_2PtF_6 [199], PtF_4, PtF_2 [200], Al_3Cl_9 [201], SiBr, $SiBr_2$, $SiBr_3$ [202], BF_2 [203], SiF_6 [204], AgJ [205], ScF_3 [206], йодиды мышьяка [207], $MoSF_3$, $MoSF_4$ [208, 209], ClF_5 [210], W_2O_4F, $W_2O_4F\cdot 0{,}2(NdOF)$ [211], WSF_6 [212], $CrCl_3$ [213], SmF_3, EuF_3, TuF_3 [214], MCl, MBr (M=Li—Cs) [215], SF_6 [216—218], NaJ [219], CsJ, NaJ, KJ, RbJ [220], $EuCl_2$ [221], SCl_2, S_2Cl_2, S_2Br_2 [222], $SmCl_2$, $SmCl_3$, YCl_2, YCl_3 [223], UF, UF_2, UF_3, UF_4 [224], $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, CaI_2, SrI_2 [225], $BiCl_3$, $BiBr_3$ [226], HF [227], ReO_3Cl, $HReO_4$ [228], NaJ, CsJ [229], LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl, $MgCl_2$, CuCl, $CuCl_2$, $NaNO_3$, $NaNO_2$, Na_2CO_3, Na_2SO_4 [230], UF_3 [231], POF_3 [136], TaO_2F, $TaOF_3$, TaF_5, Ta_3O_7F [232].

КОМПЛЕКСНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Двухкомпонентные системы на основе галогенидов металлов разной валентности образуют в паре комплексные соединения, типичными представителями которых могут служить комплексы с

галогенидами алюминия, например $KAlF_4$, $ZrAl_2Cl_{10}$, $TaAlCl_8$ и др. Эти соединения обладают высокой стабильностью. Так, для молекулы $NaAlF_4$ теплота диссоциации на молекулы NaF и AlF_3 равна 82 ккал/моль и пар над системой NaF — AlF_3 при составах 40—90 мол.% AlF_3 состоит более чем на 90% из молекул $NaAlF_4$. Исследование таких соединений достаточно интенсивно проводилось методом высокотемпературной масс-спектрометрии, главным образом во фторидных и хлоридных системах.

Во фторидных системах установлено существование четырех классов соединений и дана их характеристика с точки зрения закономерностей в масс-спектрах, энергиях диссоциации и процентного содержания в насыщенном паре. Соединения классифицированы по четырем типам: AB, A_2B, AB_2, A_2B_2, где A — фториды щелочных металлов, B — фториды двух-, трех-, четырех- и пятивалентных металлов. Примерами могут служить молекулы $NaAlF_4$, Na_2AlF_5, $(NaAlF_4)_2$, $NaVF_4$, NaV_2F_7. Подробно все имеющиеся данные по комплексным фторидам даны в работах [24, 26].

В случае хлоридов экспериментальные данные более многочисленны. Это связано в основном с исследованием транспортных реакций и использованием для этих целей трихлорида алюминия.

Известны комплексы алюминия с хлоридами одно-, двух-, трех-, четырех- и пятивалентных металлов, например $NaAlCl_4$, $CoAl_2Cl_8$, $FeAlCl_6$, $ScAlCl_6$, $IrAlCl_7$, $IrAl_2Cl_{10}$, UAl_2Cl_{10}, $TaAlCl_8$. Обнаружены также и комплексные молекулы, которые можно классифицировать как AB_3 и AB_4 ($EuAl_3Cl_{11}$, $EuAl_4Cl_{14}$, $NaGa_3Cl_{11}$, $NdGa_4Cl_{15}$). Подробный обзор имеющихся литературных данных по комплексным хлоридам дан в работе [13].

Имеется также следующая литература по соединениям: $LiHfF_5$ [233, 234], K_2HfF_6, $KHfF_5$, KHf_2F_9 [235], Rb_2HfF_6, $RbHfF_5$, $RbHf_2F_9$ [236], K_2ZrF_6, $KZrF_6$, KZr_2F_9 [237, 238], Rb_2ZrF_6, Rb_2ZrF_5, $RbZr_2F_9$ [238], M_2BO_2F (M=K, Rb, Cs) [239], $NaUF_5$ [240], $LiUF_5$ [241], $CsHfF_5$ [242], $NaFeF_3$, $NaFeF_4$ [243], Li_2ZrF_6, $LiZrF_5$, $LiZr_2F_9$ [244], Rb_2GaF_5, $RbGaF_4$ [245], $Ag_xCu_{1-x}Cl$, $Ag_xCu_{1-x}Br$ ($x=0—1$) [246], $GeCl_4$ [247], $M_3B_7O_{13}X$ (M=Co, Fe, Zr, X=Cl, J) [248], системы LiCl — CuCl, KCl — CuCl, LiBr — CuBr, NaJ — CuJ [249], $AlCl_3+(MCl_xnAlCl_3)$ [250], системы MCl — $GaCl_3$ (M=Li — Cs) [251], VCl_2 — Al_2Cl_6, VCl_3 — Al_2Cl_6 [252], MAl_2OCl_6 (M=Ca, V, Cr, Co, Cu), $M'AlOCl_6$ (M'=Nb, Ta, Mo) [253], $HgAlCl_5$ [254], комплексы $AlCl_3$ с три-, тетра- и пентахлоридами [255], MAl_2Cl_8 (M=Be, Fe, Zn, Cd, Pt) [256], $MMnF_3$, $MMnF_4$ [257], $MAlCl_4$, (M=Li, Na, K) [258], $CsNaJ_2$, Cs_2NaJ_3, $Cs_2Na_2J_4$ [259].

СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

К настоящему времени исследовано большое число солей кислородсодержащих кислот и установлено, что если принять необходимые меры предосторожности и полностью избавиться от органических восстановителей, то большинство солей кислородсодержащих кислот переходит в пар без разложения, причем в случае

солей моноосновных кислот наряду с мономерными молекулами в парах присутствуют небольшие количества димеров.

Такая ситуация характерна для метаборатов, метафосфатов, нитратов, нитритов и перренатов щелочных металлов. Соответствующие соли двух- и трехвалентных металлов менее изучены. По имеющимся немногочисленным данным для них характерны процессы разложения. Известны масс-спектры паров нитратов меди, ртути и титана.

Для большинства солей двухосновных кислот в насыщенном паре наряду с продуктами диссоциации найдены и сами соли. Характерная особенность солей кислородсодержащих кислот, в частности двухосновных, заключается в том, что во многих случаях соли калия, рубидия и цезия оказываются значительно более устойчивыми, чем соли лития и натрия. Так, например, в газовой фазе сульфатов калия, рубидия и цезия присутствуют молекулы M_2SO_4, а соли лития и натрия практически полностью диссоциируют.

Были зафиксированы газообразные молекулы хроматов, молибдатов, вольфраматов. Соответствующую литературу можно найти в обзорах [1, 26, 260].

За последние годы в литературе появились экспериментальные данные по следующим соединениям: $MeReO_4$ (Me=Li — Cs, Cu, Ag, Tl) [61], $NaPO_2$ [262], NaPO, $NaPO_2$, $NaPO_3$ [263], Na_2MoO_4 [87], $EuWO_4$, $EuWO_5$, EuW_2O_7 [91], K_2CO_3 [92], K_2SO_4 [264, 277], $KClO_4$ [265], $CePO_4$ [266], MPO_2 (M=Li — Cs) [267], $TlPO_2$ [268], $PbMoO_4$ [269], MBO_2 (M=Li — Cs) [270], MNO_2, MNO_3 (M=K, Rb, Cs) [271], $LiNO_2$, $LiNO_3$ [272], $LiNO_3$, $NaNO_3$, [273], MNO_3 (M=K, Rb, Cs) [274], $(MNO_3)_2$ (M=Li — Cs) [275], MNO_3 (M=Li — Cs) [276], $Na_4P_2O_7$, Na_3PO_4, Li_3PO_4 [278], $Cd(ReO_4)_2$, $HgReO_4$ [279], $ZnO\cdot 2ZnSO_4$ [280], $EuPO_2$, $EuPO_3$ [281], $Pb(NO_3)_2$ [282], MNO_2 (M=Li — Cs) [283, 288], $M(ReO_4)_3$ (M=Cr, Mn, Fe), $M(ReO_4)_2$ (M=Co, Ni) [284], $LiAlO_2$ [285], Na_2SO_4 [286], $CrPO_2$ [128], $PbWO_4$ [287], $M(ReO_4)_3$ (M=Al, Ga, In) [289], $MClO_4$ (M=Li — Cs) [290], $BaCrO_4$ [291], $BaMoO_2$, Ba_2MoO_4, Ba_2MoO_5, $Ba_2Mo_2O_8$ [292], $Be_4O(NO_3)_6$ [293], HfO_2 — H_2SO_4 — $M_2SO_4\cdot H_2O$ (M=Na, K, Rb, Cs) [294].

РАЗНОЕ (ГИДРИДЫ, ЦИАНИДЫ, ГИДРОКСИДЫ)

Гидриды при нагревании диссоциируют с выделением водорода и лишь в системе литий — водород при составах, близких к металлическому литию, удалось обнаружить молекулы LiH. В парах цианидов щелочных металлов обнаружены мономеры, димеры и тримеры. Гидроксиды щелочных металлов также полимеризованы в паре. Обзор экспериментальных работ по гидроксидам щелочноземельных металлов можно найти в работе [295]. В последнее время появился ряд новых работ: LiH_2 [296], CuH, AgH, AuH, NiH [297], AlH, GaH, InH, ScH, CoH [298], KCN, $(KCN)_2$, $(KCN)_3$ [299], $(CuCN)_n$ (n=1—6) [300], KOH, KH [138].

Литература

1. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л., 1976.
2. Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry / Ed. J. L. Margrave. N. Y., 1978.
3. Hastie J. High Temperature Vapors. N. Y., 1975.
4. The Characterisation of High Temperature Vapors / Ed. J. L. Margave. N. Y., 1967.
5. Advances in High Temperature Chemistry, 1967, vol. 1; 1969, vol. 2; 1971, vol. 3; 1971, vol. 4.
6. Characterization of High Temperature Vapors and Gases / Ed. J. W. Hastie. NBS Special publication 561, 1979.
7. JANAF Thermochemical Tables / Ed. D. R. Stull, H. Prophet, Washington, 1971; Supplement, 1974; Supplement, 1975; Supplement, 1978.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х т. / Под ред. В. П. Глушко. М., 1978—1982.
9. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках / Под ред. В. П. Глушко. М., 1965—1981.
10. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides / / Ed. K. C. Mills. London, 1978.
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. М., 1974.
12. Barin I., O'Knache O., Kubaschewski P. J. Termochemical Properties of inorganic Substances. Berlin, 1973; Supplement, 1977.
13. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К. С. Краснова. Л., 1979.
14. Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. K. Ogata T. Hayakawa. Tokyo, 1970.
15. I Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии. Тезисы докл. Л., 1969; II Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии. Тезисы докл. Л., 1974; III Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии. Тезисы докл. Л., 1981.
16. Piacente V., Gingerich K. A. — High Temp. Sci., 1972, vol. 4, p. 312—317.
17. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М., 1976.
18. Gingerich K. A. — In: Current Topics in Materials Science / Ed. E. Kaldis. N. Y., 1980, vol. 6, p. 345—462.
19. Инграм М., Драуарт Дж. — В кн.: Исследования при высоких температурах. М., 1962, с. 274—312.
20. Drowart J., Goldfinger P. — Angew. Chem., 1967, vol. 79, p. 589—604.
21. Gingerich K. A. — J. Cryst. Growth, 1971, vol. 9, p. 31—45.
22. Emmeneger F. P. — J. Cryst. Growth, 1972, vol. 17, p. 31—37.
23. De Maria G., Balducci G. — Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. One, 1972. vol. 10, p. 209—230.
24. Шольц В. Б., Сидоров Л. Н. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1972, с. 371—387.
25. Mills K. C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellyrides. London, 1974.
26. Сидоров Л. Н., Засорин Е. З. — Изв. высшей школы. Сер. химия и хим. технол., 1975, т. 28, с. 3—14.
27. Горохов Л. Н., Ходеев Ю. С., Петрушевский М. С. и др. — Теплофиз. выс. темп., 1976, т. 14, с. 395—398.
28. Hilpert K. — Adv. Mass Spectrom., 1978, vol. 7A, p. 584—587.
29. Busse V. B., Weil K. G. — Angew. Chem., 1979, Bd 91, S. 664—669.
30. Busse B., Weil K. G. — Angew Chem. Int. Ed., 1979, vol. 18, p. 629—631.
31. Hilpert K. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 161—168.
32. Gupta S. K., Pelino M., Gingerich K. A. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 70, p. 2044—2050.

33. Edwards J. C., Starzinski J. S., Peterson D. E. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 73, p. 908—912.
34. Hilpert K. — Adv. Mass Spectrom., 1980, vol. 8A, p. 382—390.
35. Маренкин С. Ф., Шевченко В. Я., Стеблевский А. В. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1980, т. 16, с. 1757—1761.
36. Mar R. W., Bedford R. G. — J. Less Comm. Met., 1980, vol. 75, p. 317—322.
37. Hague R., Pelino M., Gingerich K. A. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 73, p. 4045—4052.
38. Hilpert K. — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 494—500.
39. Hague R., Gingerich K. A. — J. Chem. Thermod., 1980, vol. 12, p. 439—445.
40. Hilpert K., Gingerich K. A. — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 739—745.
41. Balducci G., Piacente V. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, vol. 24, p. 1287—1288.
42. Neubert A., Ihle H. R., Gingerich K. A. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 73, p. 1406—1409.
43. Gupta S. K., Nappi B. M., Gingerich K. A. — Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 966—969.
44. Busse B., Weil K. G. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981, vol. 85, p. 309—313.
45. Zmbov K. F., Neubert A., Ihle H. K. — **Z. Naturforsch., 1981,** Bd. 36A, s. 914—915.
46. Riekert G., Rainer-Harbach G., Lamparter P. e. a. — Z. Metallikd., 1981, vol. 72, p. 406—411.
47. Pitzer K. S. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 3078—3079.
48. Timberg L., Toguri J. M., Azaham T. — Metall. Trans. B., 1981, vol. 12B, p. 275—279.
49. Neubert A., Jhle H. R., Gingerich K. A. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 76, p. 2687—2692.
50. Shilo I., Franzen H. F., Schiffman R. A. — J. Electrochem. Soc., 1982, vol. 129, p. 1608—1613.
51. Neubert A., Zmbov K. F. — J. Chem. Phys., 1983, vol. 76, p. 469—478.
52. Behrens R. G., Rinehart G. H. — NBS Special Publ. (U. S.), 1979, N 561—1, p. 125—142.
53. Rinehart G. H., Behrens R. G. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 2052—2053.
54. Gingerich K. A., Hague R., Ringcode J. E. — Thermochim. Acta, 1979, vol. 30, p. 61—71.
55. Gingerich K. A., Cocke D. L. — Inorg. Chim. Acta, 1979, vol. 33, p. 107—108.
56. Hague R., Gingerich K. A. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 2, 1979, vol. 75, p. 985—992.
57. Rinehardt G. H., Behrens R. G. — J. Chem. Thermodyn., 1980, vol. 12, p. 205—209.
58. Rinehart G. H., Behrens K. G. — Chem. Thermodyn., 1980, vol. 12, p. 835—842.
59. Gingerich K. A., Hague R. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 2, 1980, vol. 76, p. 101—103.
60. Gupta S. K., Gingerich K. A. — High Temp. — High Pressure, 1980, vol. 12, p. 273—280.
61. Gupta S. K., Kingcade J. E., Gingerich K. A. — Adv. Mass Spectrom., 1980, vol. 8, p. 445—451.
62. Gupta S. K., Gingerich K. A. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 3584—3590.
63. Hague K., Gingerich K. A. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 6407—6414.
64. Gingerich K. A., Hague R., Pelino M. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 1, 1981, vol. 78, p. 341—346.

65. Gupta S. K., Nappi B. M., Gingerich K. A. — J. Phys. Chem., 1981, vol. 85, p. 971—976.
66. Gingerich K. A., Nappi B. N., Hague R. e. a. — Inorg. Chem. Acta, 1981, vol. 54, p. 141—142.
67. Riekert V., Lamparter P., Steeb S. — Z. Metallkd., 1981, vol. 72, p. 765—768.
68. Gingerich K. A., Pelino M., Hague R. — High. Temp. Sci., 1981, vol. 14, p. 137—151.
69. Алиханян А. С., Стеблевский А. В., Радченко А. Ф. и др. — Журн. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 3090—3092.
70. Стеблевский А. В., Алиханян А. С., Гринберг Я. Х. и др. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 3125—3128.
71. Алиханян А. С., Стеблевский А. В., Гринберг Я. Х. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1978, т. 14, с. 1966—1970.
72. Brown R. C., Clark N. J. — High Temp. Sci., 1978, vol. 10, p. 71—75.
73. Fransen H. F., Hariharan A. V., Marrick J. A. — High Temp. Sci., 1980, vol. 12, p. 11—20.
74. Fransen H. F., Hariharan A. V. — J. Chem. Thermod., 1980, vol. 12, p. 975—984.
75. Nappi B. M., Gingerich K. A. — J. Inorg. Chem., 1981, vol. 20, p. 522—525.
76. Дритс М. Е., Звиададзе Г. Н., Фридман А. С. и др. — Деп. ВИНИТИ, 5094, 1980.
77. Busse B., Weil K. G. — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1982, vol. 86, p. 93—97.
78. Горбан И. С., Винеман Ж. Ш., Пятаков С. Б. и др. — Докл. АН УССР. Сер. А., физ., мат., техн. науки, 1983, с. 70—72.
79. Гордиенко С. П., Миронов К. Е. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1983, т. 19, с. 151—152.
80. Schuartz G. P., Bandybey V. E., English J. H. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1983, vol. 42, p. 952—954.
81. Meyer C., Maier M., Bimberg D. — J. Appl. Phys.. 1983, vol. 54, p. 2672—2676.
82. Imperatori R., Ferro D., Piacente D. — J. Less Comm. Met., 1983, vol. 90, p. 57—63.
83. Chupka W. A., Berkowits J., Giese C. F. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p. 827—834.
84. Theard L. P., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 3416—3420.
85. Sidorov L. N., Minaeva I. I., Zasorin E. Z. e. a. — High Temp. Sci., 1980, vol. 12, p. 175—196.
86. Ackermann R. J. Chandrasekharaiah. — Thermodynamics of Nuclear Materials, 1975, vol. 11.
87. Gingerich K. A., Pupp C., Compbell B. E. — High Temp. Sci., 1972, vol. 4, p. 236—43.
88. Smoes S., Drowart J., Wolter J. M. — J. Chem. Thermod., 1977, vol. 9, p. 275—292.
89. Choudary M. V., Gingerich K. A., Kingeade J. E. — Less Comm Met., 1975, vol. 42, p. 111—126.
90. Казенас Е. К., Чижиков Д. М., Васюта Ю. В. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 529—530.
91. Balducci G., Gigli G., Cuido M. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, p. 147—151.
92. Simmons L. L., Lowden L. F., Ehlert T. C. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 706—709.
93. Ehlert T. C. — High Temp. Sci., 1977, vol. 9, p. 237—341.
94. Пирогов Ю. А., Болтянский А. В., Прокудин В. Ю. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1977, т. 13, с. 2083—2087.
95. Chervonnyi A. D., Piren V. A., Kashireninov O. E. e. a. — High Temp. Sci., 1977, vol. 9, p. 99—108.

96. Zmbov K. F., Miletic M. M. — Clas. Hem. Drus. Beograd., 1978, vol. 43, p. 521—527.
97. Kudo H., Wu C. H., Ihle H. R. — J. Nucl. Mat., 1978, vol. 78, p. 380—387.
98. Murad E. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 59, p. 359—362.
99. Takeshita H., Ohmieni T., Hasu S. — J. Nucl. Mat., 1978, vol. 78, p. 281—284.
100. Алешко-Ожевская Л. А., Ильин М. К., Макаров А. В. и др. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1978, т. 19, с. 681—684.
101. Алешко-Ожевская Л. А., Макаров А. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1978, т. 19, с. 564—569.
102. Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G. — Shitsuryo Bunseki, 1978, vol. 26, p. 159—165.
103. Byker H. J., Elizzer J., Howard R. C. e. a. — High. Temp. Sci., 1979, vol. 11, p. 153—170.
104. Ikeda Y., Ito H., Masumoto G. e. a. — Shitsuryo Bunseki, 1979, vol. 27, p. 263—273.
105. Белов А. Н., Семенов Г. А. — Журн. физ. химии, 1979, т. 53, с. 3050—3054.
106. Ackermann R. J., Gard S. P., Rauh E. G. — High Temp. Sci., 1979, vol. 11, p. 199—207.
107. Farber M., Srivastava R. D. — High Temp. Sci., 1979, vol. 11, p. 1—11.
108. Багаратьян Н. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1979, т. 20, с. 539—543.
109. Shekdon R. J., Gillos P. W. — NBS Spec. Publ. (U. S.), 1979, N 561—1, p. 231—233.
110. Sasamoto T., Kobauashi M. — NBS Special Publ. (U. S.), 1979, N 561—a, p. 283—287.
111. Plante E. R. — NBS Special Publ. (U. S.), 1979, N 561—1, p. 265—281.
112. Fu C. H., Ihle H. R. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 1980, vol. 76, p. 447—459.
113. Sasamoto T., Hara H., Sata T. — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1980, vol. 54, p. 3327—3333.
114. Ackerman R. J., Tetenbaum M. — High Temp. Sci., 1980, vol. 13, p. 91—105.
115. Белов А. Н., Семенов Г. А. — Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1537—1540.
116. Kimura H., Asano M., Kubo K. — J. Nucl. Mater., 1980, vol. 92, p. 221—226.
117. Murad E., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 73, p. 4005—4009.
118. Odoj R., Hilpert K. — High Temp. — High Pressure, 1980, vol. 12, p. 93—98.
119. Nicolosi S., Tang J., Munkelwitz H. — Atomindex, 1980, vol. 11, 517024.
120. Ho P., Burns R. P. — High Temp. Sci., 1980, vol. 12, p. 31—42.
121. Багаратьян Н. В., Никитин О. Т., Горохов Л. Н. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1980, т. 21, с. 139—142.
122. Алешко-Ожевская Л. А., Макаров А. В. и др. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1980, т. 21, с. 248—252.
123. Srivastava R. D., Farber M. — Proc. Indian Acad. Sci. ser Chem. Sci., 1981, vol. 90, p. 257—259.
124. Кудин Л. С. — Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1981, т. 24, с. 837—841.
125. Rauch E. G., Garg S. P. — High Temp. Sci., 1981, vol. 14, p. 121—123.
126. Lau K. H., Brittain R. D., Hildenbrand D. L. — Chem. Phys. Lett., 1981, vol. 81, p. 227—229.

127. Behrens R. G., Mason C. F. V. — J. Less. Common Met., 1981, vol. 77, p. 169—184.
128. Bulducci G., Gilli G., Guido M. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 2, 1981, vol. 77, p. 1107—1114.
129. Ono K., Tabuchi H., Ueda Y. e. a. — Nippon Kinzoku Gakkaiski, 1981, vol. 45, p. 1119—1125.
130. Sasamoto T., Kobayashi M., Sata T. — Shitsuryo Bunseki, 1981, vol. 29, p. 249—255.
131. Orth R. G., Yonkman H. T., Michl Y. — J. Amer. Chem. Soc., 1982, vol. 104, p. 1834—1842.
132. Kamegashira N., Matsui T., Harada M. e. a. — J. Nucl. Mater., 1981, vol. 101, p. 207—216.
133. Gough T. E., Miller R. E. — Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 87, p. 280—283.
134. Ильинский Л. С., Попов В. Е., Смирнов А. П. и др. — Журн. тех. физики, 1982, т. 52, с. 163—164.
135. Gomer M., Chatillon C., Allibert M. — J. Chem. Therm., 1982, vol. 14, p. 447—459.
136. Neskovic O., Miletic M., Veljkovic M. e. a. — Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 1983, vol. 47, p. 141—144.
137. Yokoyama S., Tanaka K., Miyahara K. e. a. — Radioisotopes, 1981, vol. 30, p. 679—680.
138. Farber M., Srivastava R. D., Moyer J. W. — J. Chem. Thermod., 1982, vol. 14, p. 1103—1113.
139. Семенов Г. А., Францева К. Е., Аурова О. А. — Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1983, т. 26, с. 66—70.
140. Matsui T., Naito K. — Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 1983, vol. 47, p. 253—6.
141. Семенихин В. И., Сидоров Л. Н. — Деп. ВИНИТИ, № 575, 1982.
142. Коренев Ю. М., Карасев Н. М., Тимошин И. А. и др. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1714—1717.
143. Карасев Н. М., Коренев Ю. М., Тимошин И. А. и др. — Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1718—1725.
144. Kaposi O., Keszei E., Matus L. High Temperature Mass Spectrometric Study of the Vaporization of the GeTe in Amorphous Semiconductorc. Budapest, 1976.
145. Алиханян А. С., Стеблевский А. В., Калинников В. Т. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1977, т. 13, с. 1194—1197.
146. Smoes S., Drowart J. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 2, 1977, vol. 73, p. 1746—1754.
147. Smoes S., Drowart J. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 2, 1977, vol. 73, p. 1755—1767.
148. Smoes S., Pattie W. R., Drowart J. — High Temp. Sci., 1978, vol. 10, p. 109—129.
149. Коренчук Н. М., Тищенко И. А., Дущак Ю. И. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1551—1553.
150. Flies J. A., Cater E. D. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, p. 3978—3989.
151. Janai M., Rudman P. S., Mandelbaum A. — J. Non-Cryst. Solids, 1978, vol. 27, p. 67—73.
152. Sullivan C. L., Prusaczyk J. E., Miller K. A. e. a. — High Temp. Sci., 1979, vol. 11, p. 95—122
153. Schafer H., Trenkel M. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1979, vol. 458, p. 234—237.
154. Grimley R. T., Forsman J. A. — Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 1979, vol. 301, p. 389—391.
155. Wiedemeier H., Csillag F. J. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, vol. 469, p. 197—199.
156. Widemeier H., Csillag F. J. — High Temp. Sci., 1980, vol. 12, p. 277—280.
157. Schafer H. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, vol. 471, p. 21—23.

158. Zmbov K. F., Miletic M., Veljkovic M. — Glas. Hem. Drus. Beograd., 1980, vol. 45, p. 23—26.
159. Piper L. G., Wilemski G., Lewis P. F. — High Temp. Sci., 1981, vol. 14, p. 1—9.
160. Исакова Р. А., Кознахметов С. М., Редько А. И. и др. — Компл. использование минерального сырья, 1981, с. 41—45.
161. Белоусов В. И., Вендрих Н. Ф., Новожилов А. Ф. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1981, т. 17, с. 1190—1194.
162. Калашников А. А., Дроварт Ж., Бурдейный А. Н. и др. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 905—907.
163. Bews J. R., Glidewell C. — Theochem., 1982, vol. 3, p. 217—230.
164. Conte M. R., Pelino M., Piacente V. — Thermochim. Acta, 1982, vol. 52, p. 271—278.
165. Grimley R. T., Grindstaff Q. G., Meramlo T. A. e. a. — J. Phys. Chem., 1983, vol. 86, p. 976—982.
166. Bergman C., Chastel J. — J. Phys. Colloq., 1982, C9, p. 199—203.
167. Schafer H. — In: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1983, vol. 26, p. 201—234.
168. Woolf A. A. — Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1981, vol. 24, p. 1—55.
169. Hildenbrand D. L. — Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 1981, vol. 186, p. 357—363.
170. Готкис И. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Журн. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 1250—1253.
171. Журавлева Л. В., Алиханян А. С., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1349.
172. Готкис И. С., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. — Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 1197—1200.
173. Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 66, p. 4788—4794.
174. Pabst R. E., Petty D. L., Margrave J. L. e. a. Int. J. Mass Spect. Ion Phys., 1977, vol. 24, p. 323—333.
175. Farber M., Srivastava R. D. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 1, 1977, vol. 73, p. 1672—1680.
176. Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 66, p. 3526—3529.
177. Selid H., Vasile M. J., Stevie F. A. e. a. — J. Fluor. Chem., 1977, vol. 10, p. 229—318.
178. Vasile M. J., Falkoner W. E., Stevie P. A. e. a. — J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1977, vol. 13, p. 1233—1237.
179. Myers C. E., Craves D. T. — J. Chem. Eng. Data, 1977, vol. 22, p. 440—444.
180. Алиханян А. С., Стеблевский А. В., Первов В. С. и др. — Журн. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 2549—2552.
181. Алиханян А. С., Первов В. С., Малкерова И. П. и др. — Журн. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 1483—1485.
182. Farber M., Srivastava R. D. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 1, 1978, vol. 74, p. 1089—1095.
183. Kleinschmidt P. D., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, p. 2819—2824.
184. Cubicciotti D., Hildenbrand D. L., Lau K. H. e. a. — Proc. Electrochem. Soc., 1978, vol. 78, p. 217—233.
185. Biefild R. M. — J. Chem. Thermod., 1978, vol. 10, p. 907—911.
186. Gupta S. K., Atkins R. M., Gingerich K. A. — Inorg. Chem., 1978, vol. 17, p. 3211—3215.
187. Knacke O., Muenstermann E., Probst H. — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1978, vol. 82, p. 154—159.
188. Hirayama C., Castle P. M., Snider W. E., Kleinoski R. L. — J. Less Comm. Met., 1978, vol. 56, p. 69—77.
189. Дудин А. В., Горохов Л. Н., Балуев А. В. — Изв. АН СССР. Сер. химия, 1978, с. 2408—2414.
190. Gusarov A. V., Gorokhov L. N., Gotkis J. S. — Advances in Mass Spectrom., 1978, vol. 7, p. 666—672.

191. Готкис И. С., Гусаров А. В., Первов В. С. и др. — Координационная химия, 1978, т. 4, с. 720—724.
192. Kleinschmidt P. D., Lau K. H., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Therm., 1979, vol. 11, p. 765—772.
193. Lau K. H., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, p. 1572—1577.
194. Kleinschmidt P. D., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, p. 196—201.
195. Wagner K., Schafer H. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1979, Bd 451, S. 367—372.
196. Farber M., Srivastava R. D. — Chem. Phys. Lett., 1979, vol. 60, p. 216—220.
197. Балуев А. В., Дудин А. В., Горохов Л. Н. — Изв. АН СССР, Сер. химия, 1979, с. 2172—2177.
198. Малкерова И. П., Алиханян А. С., Первов В. С. и др. — Журн. неорг. химии, 1979, с. 3191—3197.
199. Коробов М. В., Бадтиев Э. Б., Воронин Г. Ф. и др. — Деп. ВИНИТИ, № 608, 1979.
200. Коробов М. В., Бадтиев Э. Б., Сидоров Л. Н. — Деп. ВИНИТИ, № 613, 1979.
201. Schafer H., Florke V. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, vol. 46, p. 143—146.
202. Farber M., Srivastava R. D. — High Temp. Sci., 1980, vol. 12, p. 21—29.
203. Lau K. H., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 4928—4931.
204. Kiang T., Lare K. M. — J. Am. Chem. Soc., 1980, vol. 102, p. 4024—4029.
205. Hermann V. P., Weil K. G. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, Bd 84, S. 542—545.
206. Rinehart C. H., Behres R. G. — J. Less Common. Met., 1980, vol. 75, p. 658—678.
207. Алиханян А. С., Стеблевский А. В., Лазарев В. Б. и др. — Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1980, т. 16, с. 73—79.
208. Малкерова И. П., Алиханян А. С., Горгораки В. И. — Журн. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 3181—3187.
209. Малкерова И. П., Алиханян А. С., Первов В. С. и др. — Журн. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2067—2071.
210. Балуев А. В., Дудин А. В., Горохов Л. Н. — Изв. АН СССР. Сер. химия, 1980, с. 487—492.
211. Малкерова И. П., Мельниченко Е. И., Алиханян А. С. и др. — Журн. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 17—23.
212. Малкерова И. П., Алиханян А. С., Буцкий В. Д. и др. — Журн. неорг. химии, 1981, т. 26, с. 1955—1957.
213. Верхотуров Е. Н., Макаров А. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1981, т. 22, с. 439—444.
214. Kleinschmidt P. D., Lau K. E., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 653—660.
215. Emone H. H., Horlbeck W., Kissing D. — Z. Chem., 1981, vol. 21, p. 416—417.
216. Frees L. C., Sauers I., Ellestt W. e. a. — J. Phys. D., 1981, vol. 14, p. 1629—1642.
217. Wagner J. J., Brandt W. W. — Plasma Chem. Plasma Process, 1981, vol. 1, p. 201—205.
218. Ruegsegger W., Kneubuche F. K., Schoetzau H. J. — Appl. Phys. Part B, 1983, vol. 31, p. 9—13.
219. Lelik L., Balthazar W. K., Kaposi O. — Mady Kem. Foly, 1981, vol. 87, p. 481—486.
220. Borlak T. M., Wyatt J. R., Colton R. J. e. a. — J. Amer. Chem. Soc., 1982, vol. 104, p. 1212—1215.

221. Сапегин А. М., Балуев А. В., Евдокимов В. И. — Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 212—213.
222. Kaufel R., Vahl G., Minhurtz R. e. a. — J. Anorg. Alg. Chem., 1981, vol. 481, p. 207—217.
223. Сапегин А. М., Балуев А. В., Евдокимов В. И. — Теплофиз. выс. темп., 1982, т. 20, с. 197—199.
224. Lau K. H., Hildenbrand D. L. — J. Chem. Phys., 1982, vol. 76, p. 2646—2652.
225. Emons H. H., Kiessling D., Horlbeck W. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1982, vol. 488, p. 219—222.
226. Imperatori P., Ferro D., Piacente V. — J. Chem. Thermod., 1982, vol. 14, p. 461—472.
227. Brion C. E., Carnovale F. — J. Phys. B, 1983, vol. 16, p. 499—504.
228. Podor B. — Vacuum, 1983, vol. 33, p. 67—68.
229. Lelik L., Balthazar N. K., Kaposhi O. e. a. — Magu Kem. Foly, 1982, vol. 88, p. 513—519.
230. Javanaud C., Eagles J. — Org. Mass Spectrom., 1983, vol. 18, p. 93—98.
231. Горохов Л. Н., Смирнов В. К., Ходеев Ю. С. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 397—399.
232. Раков Э. Г., Марушкин К. Н., Алиханян А. С. — Журн. неорг. химии, 1983, т. 23, с. 586—588.
233. Сорокин И. Д., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. и др. — Журн. физ. химии, 1974, с. 48, с. 2137.
234. Сорокин И. Д., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 1960.
235. Лошин А. Ф., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. и др. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 2158.
236. Лошин А. Ф., Коренев Ю. М., Новоселова А. В. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1623.
237. Карасев Н. М., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1630.
238. Карасев Н. М., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. — Журн. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1629.
239. Shevchenko V. E., Jljin M. K., Nikitin O. T. e. a. — Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 1976, vol. 21, p. 279—295.
240. Варков М. В., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. и др. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1543.
241. Варков М. В., Коренев Ю. М., Сидоров Л. Н. и др. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1544.
242. Лошин А. Ф., Коренев Ю. М., Новоселова А. В. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 494.
243. Журавлева Л. В., Алиханян А. С., Сидоров Л. Н. — Журн. химии, 1977, т. 51, с. 2141.
244. Рыков А. Н., Коренев Ю. М., Новоселова А. В. — Журн. неорг. химии, 1979, т. 24, с. 2201—2208.
245. Коробов М. В., Сидоров Л. Н. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1979, т. 20, с. 185.
246. Bernauer O., Busse B., Weix K. G. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 603—609.
247. Schafer H., Trenkel M. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1980, vol. 461, p. 22—28.
248. Веденкина Л. Г., Стеблевский А. В., Алиханян А. С. и др.— Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат., 1980, т. 16, с. 1301—1303.
249. Bloom H., Willians D. J. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, p. 4636—4641.
250. Schafer H. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 479, p. 99—105.
251. Schafer H., Boss D. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 477, p. 31—38.
252. Schafer H., Florke V., Trenkel M. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 478, p. 191—197.

253. Schafer H., Binnewics M., Florke U. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 477, p. 31—34.
254. Schafer H., Florke V. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 479, p. 84—89.
255. Schafer H., Florke V. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 479, p. 89—99.
256. Schafer H., Florke V. — Z. Anorg. Allg. Chem., 1981, vol. 478, p. 57—64.
257. Губаревич В. Д., Сидоров Л. Н. — Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 463—471.
258. Gesennues U., Wendt H. — Z. Phys. Chem., 1982, vol. 132, p. 121—124.
259. Lelik L., Balthazar V. K., Kaposhi O. — Mady Kem. Foly, 1982, vol. 88, p. 529—533.
260. Buchler A., Berkowitz-Mattuck J. B. — Adv. High Temp. Chem., 1961, vol. 1, p. 95—152.
261. Skudlarski K. — Pr. Nauk Inst. Chem. Nieorg. Met. Pierwiastkow Rzadkich Politech. Wroclaw, 1973, vol. 20, p. 1—125.
262. Стеблевский А. В., Алиханян А. С., Соколова И. Д. и др.— Журн. неорг. химии, 1974, т. 19, с. 1450—1455.
263. Gingerich K. A., Miller F. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 1211—1217.
264. Eliser J., Howard K. A. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, p. 3053—3062.
265. Buchler A., Meschi D. J., Mohazzabi P. e. a. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 4800—4801.
266. Guido M., Balducci G., De Maria G. e. a. — J. Chem. Soc. Far. Trans., 1, 1977, vol. 73, p. 121—127.
267. Алиханян А. С., Стеблевский А. В., Горгораки В. И. и др.— Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 23—26.
268. Стеблевский А. В., Алиханян А. С., Соколова И. Д. и др. — Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 606—610.
269. Ратьковский И. А., Крисько Л. И., Наливайко А. Г. и др.— Вестн. Акад. наук БССР. Сер. хим. науки, 1977, с. 84—86.
270. Макаров А. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1977, т. 18, с. 110—112.
271. Bagaratian N. V., Verkhoturov E. M., Ilyin M. K. e. a. — Adv. Mass Spectr., 1978, vol. 7, p. 179—185.
272. Багаратьян Н. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1977, т. 18, с. 388—391.
273. Верхотуров Е. Н., Макаров А. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1977, т. 18, с. 392—395.
274. Багаратьян Н. В., Ильин М. К., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1977, т. 18, с. 17—21.
275. Багаратьян Н. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1978, т. 19, с. 421—425.
276. Багаратьян Н. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1978, т. 19, с. 253—257.
277. Ефимова А. Г., Горохов Л. Н. — Теплофиз. выс. темп., 1978, т. 16, с. 1195—1203.
278. Стеблевский А. В., Алиханян А. С., Соколова И. Д. и др.— Журн. неорг. химии, 1978, т. 23, с. 309—315.
279. Skudlarski K., Kapala J. — Pol. J. Chem., 1978, vol. 54, p. 701—707.
280. Erikson G., Fridriksson M., Rosen E. — Scand. J. Metall., 1979, vol. 8, p. 216—220.
281. Balducci G., Gigli G., Guido M. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 70, p. 3146—3148.
282. Radus T. P., Udseth H. R., Friedman L. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 2969—2975.

283. Верхотуров Е. М., Макаров А. В., Никитин О. Т. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. химия, 1979, т. 20, с. 535—539.
284. Овчинников К. В., Николаев Е. Н., Семенов Г. А. — Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 485—488.
285. Ikeda Y., Ito H., Matsumoto G. e. a. — J. Nucl. Sci. Technol., 1980, vol. 17, p. 650—655.
286. Halle J. C., Stern K. H. — J. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 1699—1705.
287. Наливайко А. Г., Ратьковский И. А. — Изв. Акад. наук СССР. Сер. неорг. мат., 1981, т. 17, с. 1132—1133.
288. Verkhoturov E. H., Makarov A. V., Nikitin O. T. — Ann. Chim. Industr. Univ. de Annaba, 1981, vol. 3, p. 43—48.
289. Овчинников К. В., Николаев Е. Н., Семенов Г. А. — Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 260—262.
290. Николаев К. Н., Овчинников К. В., Семенов Г. А. — Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1710—1715.
291. Кудин Л. С., Балдуччи Дж., Джильи Г. и др. — Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол., 1982, т. 25, с. 3—7.
292. Кудин Л. С., Балдуччи Дж., Джильи Г. и др. — Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технология, 1982, т. 25, с. 259—263.
293. Sipachev V. A., Tuscev N. I., Nekrasov Yu. S. — Polyhedron, 1982, vol. 11—12, p. 820—822.
294. Мотов Д. Л., Сорина Ю. П., Оболенская Е. А. — Координационная химия, 1983, т. 9, с. 520—523.
295. Murad E. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, p. 4080—4085.
296. Wu C. H. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, p. 783—788.
297. Kant A., Moon K. A. — High Temp. Sci., 1979, vol. 11, p. 55—59.
298. Kant A., Moon K. A. — High Temp. Sci., 1981, vol. 14, p. 23—31.
299. Simmons L. L., Louden L. F., Ehlert T. C. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 709—712.
300. Skudlarski M., Miller M. — Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, vol. 36, p. 19—30.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной книге рассматривались вопросы, связанные с применением масс-спектрометрии в высокотемпературных исследованиях, главным образом в традиционных, связанных с определением молекулярного состава пара труднолетучих неорганических соединений и теплот газофазных и гетерогенных химических реакций. Большое место уделено исследованию систем со сложным молекулярным составом пара и определению активности в бинарных системах. Относительно новым разделом является глава об изучении ион-молекулярных равновесий в насыщенном паре индивидуальных соединений и многокомпонентных систем.

Все эти работы выполнены в рамках эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом как нейтральных, так и заряженных продуктов эффузии.

Название данной книги «Масс-спектральные термодинамические исследования» по существу охватывает более широкий круг вопросов, так как любые масс-спектральные измерения констант равновесия межмолекулярных и ион-молекулярных реакций могут быть включены в рассмотрение. С известной натяжкой сюда можно отнести всевозможные пороговые методы, где регистрация продуктов реакции и определение пороговой энергии процесса проводятся масс-спектральным методом. Наиболее ярким примером здесь служат методы электронного и фотонного удара, которые широко используются в масс-спектрометрии для определения энергий диссоциации. Электронному удару в книге уделено достаточно внимания, но «пострадали» другие пороговые методы.

Для детального знакомства с ними можно рекомендовать цикл работ по фотоионизации и фотоэлектронной спектроскопии высокотемпературного пара американского исследователя Д. Берковица.

Остановимся на методах, которые позволяют проводить прямые масс-спектральные измерения констант равновесия, не прибегая к помощи эффузионной ячейки. К сожалению, мы вынуждены здесь ограничиться лишь перечислением этих методов и дать ссылки на соответствующую литературу. Для определения констант скоростей газофазовых ион-молекулярных реакций применяются масс-анализаторы, основанные на явлении ион-циклотронного резонанса. В рамках метода возможны измерения констант

скоростей прямых и обратных реакций с последующим вычислением константы равновесия. Дальнейшее развитие техники эксперимента в методе ион-циклотронного резонанса, в частности увеличение времени пребывания ионов в пространстве дрейфа до 0,5 с позволило в ряде случаев достичь термодинамического равновесия и проводить прямые измерения констант равновесия ион-молекулярных реакций.

Примеры масс-спектральных измерений констант равновесия можно встретить и в работах по химической ионизации. Самое прямое отношение к данной книге имеет направление, получившее название «Масс-спектрометрия высоких давлений». Этим понятием объединены разнообразные, часто непохожие друг на друга по методике и задачам работы, в которых производится масс-спектральное исследование газовой фазы при давлениях от 100 до 10^7 Па. Несмотря на различия, большинство работ имеют одинаковую «термодинамическую» направленность, т. е. речь идет об определении количественного состава фазы, констант равновесия гетерогенных и газовых реакций. Работа по масс-спектрометрии высокого давления продолжает традиционные высокотемпературные исследования, описанные в главах III, IV, VI. В них преодолевается основное ограничение эффузионного метода — ограничение «по давлению сверху», что особенно важно при изучении реальных технологических процессов, обычно протекающих при давлениях выше кнудсеновского предела (10 Па). С помощью масс-спектрометрии высокого давления в настоящее время ведутся интенсивные исследования пламен, горючих смесей, плазмы, процессов переноса через газовую фазу, взаимодействий «твердое вещество — поверхность», термического разложения и лазерного пиролиза твердофазных соединений.

Как уже отмечалось, интерес к масс-спектрометрическим термодинамическим исследованиям возник в 50—60-е гг., когда были получены принципиально важные результаты при изучении насыщенных паров неорганических соединений и сформировалась методика.

Сейчас положение другое. Хотя количество традиционных работ по-прежнему велико, трудно ожидать здесь чего-либо существенно нового. Опытный специалист по высокотемпературной химии в состоянии сегодня предсказать состав насыщенного пара качественно, а иногда и количественно. Пожалуй, можно сказать, что традиционную работу имеет теперь смысл ставить лишь в том случае, когда точные данные по исследуемому веществу вызывают повышенный практический интерес.

Определенное значение сохраняют масс-спектральные измерения термодинамических характеристик для многокомпонентных систем, в частности для систем со сложным составом пара. Дело в том, что масс-спектральные данные по активностям во многих случаях оказываются единственными в связи с практической невозможностью проведения измерения методом ЭДС. Информация по составу пара при трехфазовых равновесиях в бинарных системах в сочетании с обычными данными по диаграммам плавкости позволяет переходить к объемным P—T—x-диаграммам. По существу здесь мы сталкиваемся с развитием физико-химического анализа применительно к высокотемпературным системам, где газовая фаза является равноправным участником гетерогенных равновесий.

Если говорить о дальнейшем развитии высокотемпературной масс-спектрометрии, все-таки наиболее привлекательно выглядят исследования, в которых присутствует некоторый элемент «методической новизны».

Прежде всего остановимся на работах, где сохранена рутинная схема эксперимента (эффузионная ячейка + масс-спектрометр), однако речь идет об определении каких-либо новых (по сравнению с традиционными исследованиями) термодинамических величин. Обратим внимание на попытки изучения фазовых переходов и, конечно, на исследования ион-молекулярных и ион-ионных равновесий. К настоящему времени составились лишь начальные представления о заряженной составляющей насыщенного пара, а данные о теплотах образования отрицательных ионов крайне ограничены. По-видимому, такие исследования будут интенсивно развиваться в ближайшее десятилетие и существенно расширят наши знания о многообразии многоядерных тяжелых ионов и их термохимии. Здесь наметилось и более узкое направление, связанное с поиском и исследованием молекул с большим сродством к электрону. Сильнейшие окислительные свойства, влияние на электронную проводимость плазмы, легкость образования отрицательных ионов уже при низких температурах — все это делает такие молекулы интересным объектом исследований.

Существуют возможности дальнейшего развития работ с гетерогенным источником молекулярного пучка, т. е. с напуском газа в эффузионную камеру (глава IV). Здесь можно ожидать получения новых методических и научных результатов. Именно в этих работах наиболее отчетливо в рамках высокотемпературной масс-спектрометрии видна взаимосвязь термодинамических и кинетических измерений.

Следующий шаг здесь может заключаться в отказе от измерений равновесных термодинамических величин и переходе к исследованию стационарного состояния в эффузионной ячейке. Примером может служить метод пиролиза при очень низких давлениях (глава IV), где традиционная экспериментальная установка высокотемпературной масс-спектрометрии используется для измерения констант скорости газовых реакций.

Наконец, мы приходим к масс-спектрометрии высокого давления, где изменяется схема эксперимента и резко расширяется круг доступных для исследования газовых систем. Пожалуй, можно сказать, что масс-спектрометрия высокого давления является самым логически ясным путем дальнейшего развития масс-спектральных термодинамических исследований. Этот путь приводит к созданию «идеальной установки», которая состоит из реактора,

где можно генерировать практически любое газовое равновесие, и масс-спектрометра, анализирующего истекающий поток. Таким способом можно рассчитывать на получение термодинамических характеристик любых газообразных соединений, как заряженных, так и нейтральных. Работы по масс-спектрометрии высокого давления связаны со значительными затратами, однако тесная связь с производством обеспечивает им финансирование в ряде высокоразвитых стран.

Как и всякое предсказание, наше мнение о будущем масс-спектральных термодинамических исследований может оказаться ошибочным. Несомненно лишь одно: работы в данном направлении в ближайшее десятилетие будут продолжены и сохранят свое значение. Думаем, что последнее утверждение немаловажно для студентов, которые выбирают область дальнейшей специализации.

Приложение

Таблица 1

Максимальные сечения ионизации ($\sigma \cdot 10^{16}$ см^2)

Элемент	Q_{max}	*U* эВ	Элемент	Q_{max}	*U* эВ
H, $1s^1$	0,22	37	In, $4d^{10}5s^25p$	7,72	45
He, $1s^2$	0,21	98	Sn, $5s^25p^2$	7,70	49
Li, $2s^1$	0,29	15	Sb, $5s^25p^3$	7,19	55
Be, $2s^2$	3,16	35	Te, $5s^25p^4$	7,09	42
B, $2s^22p^1$	2,60	41	I, $5s^25p^5$	6,75	47
C, $2s^22p^2$	1,98	51	Xe, $5s^25p^6$	6,24	53
N, $2s^22p^3$	1,52	62	Cs, $6s^1$	10,78	11
O, $2s^22p^4$	1,27	69	Ba, $6s^2$	17,26	31
F, $2s^22p^5$	1,03	80	La, $5p^65d^16s^2$	16,07	34
Ne, $2s^22p^6$	0,82	97	Ce, $4f^15d^16s^2$	15,91	22
Na, $3s^1$	4,02	14	Pr, $4f^36s^2$	16,01	32
Mg, $3s^2$	5,38	29	Nd, $4f^46s^2$	15,63	21
Al, $3s^23p^1$	6,18	31	Pm, $4f^56s^2$	15,24	22
Si, $3s^23p^2$	5,35	37	Sm, $4f^56s^2$	14,88	22
P, $3s^23p^3$	4,45	45	Eu, $4f^76s^2$	14,60	23
S, $3s^23p^4$	3,87	51	Gd, $4f^75d^46s^2$	12,92	35
Cl, $3s^23p^5$	3,40	57	Tb, $4f^85d^16s^2$	12,23	27
Ar, $3s^23p^6$	2,83	67	Dy, $4f^{10}6s^2$	13,90	23
K, $4s^1$	7,21	12	Ho, $4f^{11}6s^2$	13,42	24
Ca, $4s^2$	10,44	23	Er, $4f^{12}6s^2$	13,20	24
Sc, $3d^14s^2$	9,51	25	Tm, $4f^{13}6s^2$	12,99	24
Ti, $3d^24s^2$	6,67	27	Yb, $4f^{14}6s^2$	12,77	24
V, $3d^34s^2$	7,93	29	Lu, $4f^{14}5d^16s^2$	10,92	31
Cr, $3d^54s^1$	5,10	24	Hf, $4f^{11}5d^26s^2$	10,44	33
Mn, $3d^54s^2$	6,75	33	Ta, $5d^36s^2$	9,55	37
Fe, $3d^64s^2$	6,30	35	W, $5d^46s^2$	9,24	32
Co, $3d^74s^2$	5,96	36	Re, $5d^56s^2$	9,05	33
Ni, $3d^84s^2$	5,48	39	Os, $5d^66s^2$	8,09	38
Cu, $3d^{10}4s^1$	3,80	31	Ir, $5d^76s^2$	7,71	40
Zn, $3d^{10}4s^2$	4,65	44	Pt, $5d^96s^1$	6,60	34
Ga, $3d^{10}4s^24p^1$	5,94	41	Au, $5d^{10}6s^1$	5,85	39
Ge, $3d^{10}4s^24p^2$	5,71	47	Hg, $5d^{10}6s^2$	6,43	50
As, $3d^{10}4s^24p^3$	5,02	45	Tl, $5d^{10}6s^26p^1$	7,76	48
Se, $4s^24p^4$	4,96	47	Pb, $5d^{10}6s^26p^2$	7,85	52
Br, $4s^24p^5$	4,55	52	Bi, $5d^{10}6s^26p^3$	8,12	54
Kr, $4s^24p^6$	4,05	61	Po, $5d^{10}6s^26p^4$	7,91	58
Rb, $5s^1$	8,40	11	At, $5d^{10}6s^26p^5$	7,61	63
Sr, $5s^2$	12,91	22	Rn, $5d^{10}6s^26p^6$	7,29	68
Y, $4d^15s^2$	11,91	25	Fr, $6p^67s^1$	10,21	29
Zr, $4d^25s^2$	10,87	27	Ra, $6p^67s^2$	17,52	32
Nb, $4d^45s^1$	7,74	23	Ac, $6p^66d^17s^2$	16,51	36
Mo, $4d^55s^1$	6,91	27	Th, $6p^66d_27s^2$	16,74	31
Tc, $4d^55s^2$	9,13	32	Po, $5f^26p^66d^17s^2$	16,22	32
Ru, $4d^75s^1$	6,73	28	U, $5f^36p^66d^17s^2$	15,87	32
Rh, $4d^85s^1$	6,17	30	Np, $5f^46p^66d^17s^2$	15,38	33
Pd, $4d^{10}$	6,07	32	Pu, $5f^66p^67s^2$	15,83	30
Ag, $4d^{10}5s^1$	5,05	37	Am, $5f^66p^66d^17s^2$	14,80	34
Cd, $4d^{10}5s^2$	6,29	47			

Таблица 2

Изотопный состав элементов

Атомный номер	Изотоп	Содержание в естественном элементе
1	2	3
1	H^{1}	99,99
	H^{2}	0,01
2	He^{4}	100
3	Li^{6}	7,52
	Li^{7}	92,48
4	Be^{9}	100
5	B^{10}	18,6
	B^{11}	81,4
6	C^{12}	98,89
	C^{13}	1,11
7	N^{14}	99,64
	N^{15}	0,36
8	O^{16}	99,76
	O^{17}	0,04
	O^{18}	0,2
9	F^{19}	100
10	Ne^{20}	90,92
	Ne^{21}	0,26
	Ne^{22}	8,82
11	Na^{23}	100
12	Mg^{24}	78,60
	Mg^{25}	10,11
	Mg^{26}	11,29
13	Al^{27}	100
14	Si^{28}	92,27
	Si^{29}	4,68
	Si^{30}	3,05
15	P^{31}	100
16	S^{32}	95,02
	S^{33}	0,75
	S^{34}	4,22
	S^{36}	0,01
17	Cl^{35}	75,4
	Cl^{37}	24,6
18	Ar^{36}	0,34
	Ar^{38}	0,06
	Ar^{40}	99,6
19	K^{39}	93,08
	K^{40}	0,01
	K^{41}	6,91
20	Ca^{40}	96,97
	Ca^{42}	0,64
	Ca^{43}	0,14
	Ca^{44}	2,06
	Ca^{48}	0,19
21	Sc^{45}	100
22	Ti^{46}	7,95
	Ti^{47}	7,95
	Ti^{48}	73,45
	Ti^{49}	5,51
	Ti^{50}	5,34
23	V^{50}	0,24
	V^{51}	99,76
24	Cr^{50}	4,31
	Cr^{52}	83,76
	Cr^{53}	9,55
	Cr^{54}	2,38
25	Mn^{55}	100
26	Fe^{54}	5,84
	Fe^{56}	91,68
	Fe^{57}	2,17
	Fe^{58}	0,31
27	Co^{59}	100
28	Ni^{58}	67,76
	Ni^{60}	26,16
	Ni^{61}	1,25
	Ni^{62}	3,66
	Ni^{64}	1,16
29	Cu^{63}	69,1
	Cu^{65}	30,9
30	Zn^{64}	48,89
	Zn^{66}	27,81
	Zn^{67}	4,11
	Zn^{68}	18,56
	Zn^{70}	0,63
31	Ga^{69}	60,2
	Ga^{71}	39,8
32	Ge^{70}	20,55
	Ge^{72}	27,37
	Ge^{73}	7,67
	Ge^{74}	36,74
	Ge^{76}	7,67
33	As^{75}	100
34	Se^{74}	0,87
	Se^{76}	9,02
	Se^{77}	7,58
	Se^{78}	23,52
	Se^{80}	49,82
	Se^{82}	9,19
35	Br^{79}	50,52
	Br^{81}	49,48
36	Kr^{78}	0,35
	Kr^{80}	2,27
	Kr^{82}	11,56
	Kr^{83}	11,55
	Kr^{84}	56,9
	Kr^{86}	17,37
37	Rb^{85}	72,15
	Rb^{87}	27,85
38	Sr^{84}	0,56
	Sr^{86}	0,86
	Sr^{87}	7,2
	Sr^{88}	82,56

1	2	3
39	Y^{89}	100
40	Zr^{90}	51,46
	Zr^{91}	11,23
	Zr^{92}	17,11
	Zr^{94}	17,40
	Zr^{96}	2,8
41	Nb^{93}	100
42	Mo^{92}	15,86
	Mo^{94}	9,12
	Mo^{95}	15,70
	Mo^{96}	16,50
	Mo^{97}	9,45
	Mo^{98}	27,75
	Mo^{100}	9,62
43	Tc^{98}	—
44	Ru^{96}	5,7
	Ru^{98}	2,2
	Ru^{99}	18,8
	Ru^{100}	12,7
	Ru^{102}	17,0
	Ru^{101}	31,3
	Ru^{104}	18,3
45	Ph^{104}	100
46	Pd^{102}	0,8
	Pd^{104}	9,3
	Pd^{105}	22,6
	Pd^{106}	27,2
	Pd^{108}	26,8
	Pd^{110}	13,5
47	Ag^{107}	51,35
	Ag^{109}	48,65
48	Cd^{106}	1,22
	Cd^{108}	0,870
	Cd^{110}	12,39
	Cd^{111}	12,70
	Cd^{112}	24,07
	Cd^{113}	12,26
	Cd^{114}	28,86
	Cd^{116}	7,58
49	In^{113}	4,23
	In^{115}	95,77
50	Sn^{112}	0,95
	Sn^{114}	0,65
	Sn^{115}	0,34
	Sn^{116}	14,24
	Sn^{117}	7,57
	Sn^{118}	24,01
	Sn^{119}	8,58
	Sn^{120}	32,97
	Sn^{122}	4,71
	Sn^{124}	5,98
51	Sb^{121}	57,25
	Sb^{123}	42,75
52	Te^{120}	0,09
	Te^{122}	0,09
	Te^{123}	0,87
52	Te^{124}	4,61
	Te^{125}	6,99
	Te^{126}	18,71
	Te^{128}	31,79
	Te^{130}	34,49
53	Te^{127}	100
54	Xe^{124}	0,10
	Xe^{126}	0,09
	Xe^{128}	1,92
	Xe^{129}	26,44
	Xe^{130}	4,08
	Xe^{131}	21,8
	Xe^{132}	26,89
	Xe^{134}	10,44
	Xe^{136}	8,87
55	Cs^{133}	100
56	Ba^{130}	0,10
	Ba^{132}	0,10
	Ba^{134}	2,42
	Ba^{135}	6,59
	Ba^{136}	7,81
	Ba^{137}	11,32
	Ba^{138}	71,66
57	La^{138}	0,09
	La^{139}	99,91
58	Ce^{136}	0,50
	Ce^{140}	88,48
	Ce^{142}	11,07
59	Pr	—
60	Nd^{142}	27,13
	Nd^{143}	12,20
	Nd^{144}	23,87
	Nd^{145}	8,30
	Nd^{146}	17,80
	Nd^{148}	5,72
	Nd^{150}	5,60
61	Pm	—
62	Sm^{144}	3,16
	Sm^{147}	15,07
	Sm^{148}	11,27
	Sm^{149}	13,84
	Sm^{150}	7,47
	Sm^{152}	26,63
	Sm^{154}	22,53
63	Er^{151}	47,77
	Er^{153}	52,23
64	Gd^{152}	0,20
	Gd^{154}	2,15
	Gd^{155}	14,73
	Gd^{156}	20,47
	Gd^{157}	15,68
	Gd^{158}	24,87
	Gd^{160}	21,90
65	Tb^{159}	100
66	Dy^{156}	0,05
	Dy^{158}	0,09

Продолжение табл. 2

1	2	3	1	2	3
66	Dy^{160}	2,29	76	Os^{188}	13,3
	Dy^{161}	18,88		Os^{189}	16,1
	Dy^{162}	25,53		Os^{190}	26,4
	Dy^{163}	24,97		Os^{192}	41,0
	Dy^{164}	28,18	77	Ir^{191}	38,5
67	Ho^{165}	100		Ir^{193}	61,5
68	Er^{164}	1,56	78	Pt^{190}	0,01
	Er^{166}	33,41		Pt^{192}	0,78
	Er^{167}	22,94		Pt^{194}	32,8
	Er^{168}	27,07		Pt^{195}	33,7
	Er^{170}	14,88		Pt^{196}	25,4
69	Tu^{169}	100		Pt^{198}	7,23
70	Yb^{168}	0,14	79	Au^{197}	100
	Yb^{170}	3,03	80	Hg^{196}	0,15
	Yb^{171}	14,31		Hg^{198}	10,02
	Yb^{172}	21,82		Hg^{199}	16,84
	Yb^{173}	16,13		Hg^{200}	23,13
	Yb^{174}	31,84		Hg^{201}	13,22
	Yb^{176}	12,73		Hg^{202}	29,80
71	Lu^{175}	97,40		Hg^{204}	6,85
	Lu^{176}	2,6	81	Tl^{203}	29,5
72	Hf^{174}	0,18		Tl^{205}	70,5
	Hf^{176}	5,15	82	Pb^{204}	1,48
	Hf^{177}	18,39		Pb^{206}	23,6
	Hf^{178}	27,08		Pb^{207}	22,6
	Hf^{179}	13,78		Pb^{208}	52,3
	Hf^{180}	35,44	83	Bi^{209}	100
73	Ta^{181}	100	84	Po	—
74	W^{180}	0,14	85	At	—
	W^{182}	26,4	86	Am	—
	W^{183}	14,4	87	Fr	—
	W^{184}	30,6	88	Pa	—
	W^{186}	28,4	89	Ac	—
75	Re^{185}	37,07	90	Th^{232}	100
	Re^{187}	62,93	91	—	—
76	Os^{184}	0,02	92	U^{234}	0,01
	Os^{186}	1,59		U^{235}	0,71
	Os^{187}	1,64		U^{238}	99,28

Оглавление

Лев Николаевич Сидоров,
Михаил Валерьевич Коробов,
Людмила Васильевна Журавлева

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зав. редакцией Н. М. Глазкова
Редактор Э. И. Кранс
Художник Б. А. Валит
Художественный редактор М. Ф. Евстафиева
Технический редактор М. Ю. Завражнова, К. С. Чистякова
Корректоры М. И. Эльмус, Г. В. Зотова

Тематический план 1985 г. № 122
ИБ № 2096

Сдано в набор 18.09.84 Подписано к печати 25.04.85 Л-102983
Формат 60×90/16 Бумага тип. № 2 Гарнитура литературная.
Высокая печать. Усл. печ. л. 13,0 Уч.-изд. л. 12,42 Тираж 1200 экз. Заказ 491 Цена 60 коп. Изд. № 2715

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы